



**João Pedro Cabeções Sarrato**

Licenciado em Química Aplicada

## **Síntese de novos corantes à base de cumarinas para aplicações em DSSC**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Química Bioorgânica

Orientador: Paula Cristina de Sérgio Branco

Professora Auxiliar com Agregação, Faculdade de Ciências e  
Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: António Jorge Dias Parola

Professor Associado com Agregação, Faculdade de Ciências e  
Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professora Ana Maria Ferreira da Costa Lourenço

Arguente: Professora Luísa Maria da Silva Pinto Ferreira

Vogal: Professora Paula Cristina de Sérgio Branco



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2019**



## Direitos de cópia

João Pedro Cabeções Sarrato, *Copyright*

“A Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.”



## Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas presentes na realização deste trabalho, sem as quais este nunca teria sido concluído, assim como o projeto 03/SAICT/2015 “SunStorage - Recolha e armazenamento de energia solar” pelo apoio financeiro.

Em primeiro lugar, aos orientadores, a Professora Paula Branco e o Professor Jorge Parola, não só por proporcionarem a oportunidade de participar neste projeto, mas também pelo seu apoio e orientação indispensável durante a sua totalidade.

Queria também agradecer à minhas colegas de bancada e membros da Team Coumarin, Mestre Gabriela Malta e Liliana Gomes (!), cuja companhia e participação neste projeto tornou as alturas mais problemáticas muito mais suportáveis.

Nessa mesma via de pensamento, queria agradecer aos meus grandes amigos do que parece ser já uma vida inteira, o Henrique Mourão, Fernando Nunes e André Seco, por 5 anos de camaradagem e comédia, e por partilharem os seus próprios episódios da tese.

Queria agradecer a todos os membros dos Laboratórios 202 e 205, incluindo os que por uma razão ou outra tiveram de sair, por toda a ajuda que proporcionaram e as dúvidas que esclareceram. Foi graças a estes dois laboratórios que aprendi tudo o que sei sobre química orgânica.

Gostaria de agradecer especialmente à Maria Viana, por estar sempre presente e ser uma fonte de apoio sem fim. Ela tem sido uma constante na minha vida pela qual me sinto muito grato e sem a qual não consigo viver.

Um enorme agradecimento à minha família, sem a qual na poderia estar aqui, em todos os sentidos possíveis e mais alguns. O seu apoio incondicional significa imenso para mim, e nunca esquecerei todos os sacrifícios que fizeram para me trazer até onde estou e fazer de mim quem sou hoje. Espero que um dia seja capaz de retribuir um milionésimo do que me proporcionaram.

Finalmente, queria acabar por agradecer à minha tia Maria Vicência, que infelizmente já não se encontra entre nós. Ela foi e sempre há de ser uma grande inspiração para mim, e embora não possa estar presente para ver a conclusão desta etapa da minha vida, a sua memória irá acompanhar-me para sempre.



## Resumo

Nas últimas décadas as células solares sensibilizadas por corante (*Dye-Sensitized Solar Cells*, DSSC) têm sido o foco de atenção de dezenas de grupos de investigação a nível global devido às vantagens que apresentam em relação a células convencionais, nomeadamente o seu custo reduzido, maior flexibilidade e diversidade de cores, sendo uma das vertentes mais explorada desta nova área a síntese de novos corantes orgânicos para sensibilização, devido à enorme variedade de estruturas possíveis. O esqueleto de cumarina em particular tem demonstrando muito potencial, graças à facilidade de modificação das suas propriedades fotofísicas através da introdução de substituintes, particularmente nas posições 3 e 7, o que levou à síntese de novos cromóforos à base da 6,7-dialcoxicumarina no contexto deste trabalho para aplicações DSSC.

Partindo da 6,7-dihidroxicumarina, foram preparados quatro novos corantes (**22**, **23**, **24** e **25**) com rendimentos moderados, na qual são usados como pontes conjugadas os grupos 2-etiniltieno[3,2-*b*]tiofeno, 5-etinil-2,2'-bitiofeno, 2-etiniltiofeno e 2-decil-4-etinil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole, respetivamente. Estes grupos foram preparados sob a forma de aldeídos heterocíclicos bromados e introduzidos na estrutura da cumarina através de acoplamentos de Sonogashira, sendo o grupo aldeído posteriormente convertido no grupo ácido cianoacrílico que serve de unidade aceitadora e de ancoragem.

Os corantes preparados foram então caracterizados por espectroscopia UV-Vis e o seu desempenho como sensibilizadores em células de teste foi avaliado ao traçar as respetivas curvas *I-V*. A partir destas foram determinados os valores de voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), densidade de corrente máxima ( $I_{máx}$ ), voltagem máxima ( $V_{máx}$ ), *fill factor* (*FF*) e eficiência de conversão ( $\eta$ ). Dos quatro corantes o mais bem-sucedido é o **22**, com um valor de  $\eta$  de 2%, o que indica que o grupo 2-etiniltieno[3,2-*b*]tiofeno é eficaz no transporte da carga desde o dador ao aceitador, possivelmente devido à sua alta planaridade e deslocalização eletrónica.

**Palavras-chave:** cumarinas, DSSC, corantes, tiofeno, benzotriazole, células solares





## Abstract

In the past few decades Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC) have garnered much interest with research groups worldwide due to the advantages they present over conventional solar cells, namely their reduced cost, greater flexibility and color diversity, with one of the most explored branches of this new field being the synthesis of brand new organic dyes for sensibilization, due to the incredible variety of possible structures. The coumarin skeleton in particular has shown great potential, due to the ease with which it's photochemical properties can be modified through the inclusion of various substituents, particularly in positions 3 and 7, which has led to this work's efforts in the synthesis of new 6,7-dialkoxycoumarin-based chromophores for applications in DSSC.

Starting from 6,7-dihydroxycoumarin, four new dyes (**22**, **23**, **24** e **25**) were synthesized in moderate yield, in which the 2-ethynylthieno[3,2-*b*]thiophene, 5-ethynyl-2,2'-bithiophene, 2-ethynylthiophene e 2-decyl-4-ethynyl-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole moieties were used as conjugated bridges, respectively. These moieties were prepared as brominated heterocyclic aldehydes and introduced into the coumarin structure through Sonogashira couplings, with the aldehyde later being converted into the cyanoacrylic acid group that serves as an acceptor and anchoring unit.

The prepared dyes were then characterized by UV-Vis spectroscopy and their performance as sensitizers in test cells was evaluated by plotting their respective *I*-*V* curves. From this the open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ), short-circuit current density ( $J_{sc}$ ), maximum current density ( $I_{max}$ ), maximum voltage ( $V_{max}$ ), *fill factor* (*FF*) and overall conversion efficiency ( $\eta$ ) were determined. Amongst the four dyes, the most successful proved to be **22**, with  $\eta$  value of 2%, which indicates that the 2-ethynylthieno[3,2-*b*]thiophene moiety is an effective charge transporter between the donor and acceptor, possibly due to it's high planarity and electronic delocalization.

**Keywords:** coumarins, DSSC, dyes, thiophene, benzotriazole, solar cells



# Índice de conteúdos

Agradecimentos.....	iii
Resumo .....	v
Abstract.....	vii
Índice de figuras.....	xi
Índice de esquemas .....	xii
Índice de tabelas.....	xiii
Lista de Abreviaturas.....	xv
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Energia Solar.....	1
1.2 <i>Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)</i> .....	1
1.3 Corantes .....	3
1.4 Cumarinas.....	6
<b>2. Discussão de Resultados .....</b>	<b>9</b>
2.1 Preâmbulo .....	9
2.2 Síntese das 3-etilcumarinas.....	10
2.2.1 Síntese da 6,7-dimetoxicumarina ( <b>2a</b> ) e 6,7-dideciloxicumarina ( <b>2b</b> ) .....	10
2.2.2 Síntese de 3-bromo-6,7-dimetoxicumarina ( <b>3a</b> ) e de 3-bromo-6,7-dideciloxicumarina ( <b>3b</b> ) .....	12
2.2.3 Síntese de 6,7-dimetoxi-3-((trimetilsilil)etil)cumarina ( <b>4a</b> ) e de 6,7-dideciloxi-3-((trimetilsilil)etil)cumarina ( <b>4b</b> ).....	17
2.2.4 Síntese da 6,7-dimetoxi-3-etilcumarina ( <b>5</b> ).....	19
2.3 Síntese de aldeídos.....	23
2.3.1 Síntese do 5-bromotieno-[3,2- <i>b</i> ]-tiofeno-2-carboxaldeído ( <b>6</b> ).....	24
2.3.2 Síntese do 7-dibromo-2-decil-2 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído ( <b>7</b> ) .....	25
2.3.3 Síntese do tieno[3,4- <i>b</i> ]tiofeno-2-carboxilato de etilo ( <b>17</b> ) .....	28
2.4 Síntese dos corantes finais .....	31
2.4.1 Síntese dos aldeídos acoplados.....	32
2.4.2 Síntese dos cromóforos finais .....	34
2.5 Caracterização dos corantes .....	36
2.5.1 Espetros de absorção e absortividade molar .....	37
2.5.2 Desempenho fotovoltaico .....	38
<b>3. Conclusão e perspectivas futuras .....</b>	<b>42</b>
<b>4. Procedimento experimental .....</b>	<b>44</b>
4.1 Preâmbulo geral .....	44
4.2 Síntese das 3-etilcumarinas.....	45

4.2.1a Síntese da 6,7-dimetoxicumarina ( <b>2a</b> ) .....	45
4.2.1b Síntese da 6,7-didecilocumarina ( <b>2b</b> ) .....	45
4.2.2a Síntese da 3-bromo-6,7-dimetoxicumarina ( <b>3a</b> ) .....	46
4.2.2b Síntese da 3-bromo-6,7-didecilocumarina ( <b>3b</b> ) .....	46
4.2.3a Síntese da 6,7-dimetoxi-3-((trimetilsilil)etnil)cumarina ( <b>4a</b> ) .....	47
4.2.3b Síntese da 6,7-didecilo-3-((trimetilsilil)etnil)cumarina ( <b>4b</b> ) .....	48
4.2.4 Síntese da 6,7-dimetoxi-3-etnilcumarina ( <b>5</b> ) .....	48
4.3 Síntese de aldeídos .....	49
4.3.1 Síntese do 5-bromotieno-[3,2- <i>b</i> ]-tiofeno-2-carboxaldeído ( <b>6</b> ) .....	49
4.3.2 Síntese do 2-decil-2 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ][1,2,3]triazole ( <b>11</b> ) .....	50
4.3.3 Síntese do 4,7-dibromo-2-decil-2 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ][1,2,3]triazole ( <b>10</b> ) .....	50
4.3.4 Síntese do 7-dibromo-2-decil-2 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído ( <b>7</b> ) .....	51
4.3.5 Síntese do 4-bromotiofeno-3-carboxaldeído ( <b>14</b> ) .....	51
4.3.6 Síntese do tioglicolato de etilo ( <b>16</b> ) .....	52
4.3.7 Síntese do tieno[3,4- <i>b</i> ]tiofeno-2-carboxilato de etilo ( <b>17</b> ) .....	52
4.4 Síntese de corantes .....	53
4.4.1 Procedimento geral da síntese dos aldeídos acoplados ( <b>18 - 21</b> ) .....	53
4.4.2 Procedimento geral da síntese dos cromóforos finais ( <b>22 - 25</b> ) .....	55
<b>Bibliografia</b> .....	58
<b>Anexos</b> .....	62

## Índice de figuras

Figura 1 - Esquema ilustrativo do funcionamento de uma DSSC.....	2
Figura 2 - Exemplo de uma curva corrente-voltagem (I-V).....	3
Figura 3 - Esquema representativo do efeito da terc-butilpiridina (TBP) nos níveis de energia da banda condutora (CB) do TiO <sub>2</sub> .....	4
Figura 4 - Estrutura do corante comercial N719, globalmente usado como referência no teste de novos sensibilizadores. TBA = Tetrabutylamônio .....	4
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura dos corantes e exemplo da literatura recente. ....	5
Figura 6 - Efeito da modificação estrutural das cumarinas na ICT.....	7
Figura 7 - Comparação dos espectros de <sup>1</sup> H-RMN dos compostos (2a) e (2b). ....	12
Figura 8 - Comparação entre os espectros de <sup>1</sup> H-RMN dos compostos (2a) e (3a). ....	15
Figura 9 – Possível estrutura do composto (3c).....	16
Figura 10 - Expansão do espectro de HMBC do composto (3b). ....	16
Figura 11 - Possíveis estruturas dos regioisômeros A1 e A2 do produto secundário formado na reação de desproteção do composto (4a). ....	20
Figura 12 - Comparação entre os espectros de <sup>1</sup> H-RMN dos compostos (3) e (4). ....	22
Figura 13 - Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do produto secundário da reação de desproteção. ....	23
Figura 14 - Estruturas dos compostos 5-bromotieno-[3,2-b]-tiofeno-2-carboxaldeído (6), 7-dibromo-2-decil-2H-benzo[d][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído (7) e 4-bromotieno[3,4-b]tiofeno-2-carboxaldeído (8). ....	24
Figura 15 - Comparação entre os espectros de <sup>1</sup> H-RMN dos compostos (11), (12) e (7).....	28
Figura 16 - Comparação entre os espectros de <sup>1</sup> H-RMN dos compostos (14), (16) e (17). ....	31
Figura 17 - Espectro de absorção dos compostos 22, 23, 24 (2,5 x 10 <sup>-5</sup> M) e 25 em acetonitrilo. 37	
Figura 18 - Curvas de I-V das células de teste baseadas nos corantes (22), (23), (24), (25) e na referência N719 sob 100 mW cm <sup>-2</sup> de iluminação AM 1.5 simulada e com 0.5 M LiI + 0.05 M I <sub>2</sub> em Acetonitrilo/Valeronitrilo (85/15) como eletrólito. ....	38

## Índice de esquemas

Esquema 1 - Análise retrossintética dos corantes a sintetizar.....	9
Esquema 2 - Abordagem sintética utilizada para a síntese da 3-etinilcumarina: a) <b>1</b> (1 eq.), K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2 eq.), RI (4 eq.), acetonitrilo seco 40-45°C, 130h; b) <b>2</b> (1 eq.), HBr (2.2 eq.), Oxone® (1 eq.), DCM, temp. ambiente, 28h; c) <b>3</b> (1 eq.), etiniltrimetilsilano (2 eq.), Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (0.15 eq.), PPh <sub>3</sub> (0.06 eq.), CuI (0.12 eq.), (i-Pr) <sub>2</sub> NH (2 eq.), dioxano seco, tubo selado sob N <sub>2</sub> , 40-45°C, overnight; d) <b>4</b> (1 eq.), K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.15 eq.), MeOH seco, temp. ambiente, 4h. ....	10
Esquema 3 - Esquema reacional da síntese das 6,7-dialcoxicumarinas ( <b>2</b> ) .....	10
Esquema 4 - Esquema reacional da síntese das 3-bromo-6,7-dialcoxicumarinas ( <b>3</b> ).....	13
Esquema 5 - Mecanismo proposto para a oxidação de Br <sup>-</sup> com Oxone®.....	13
Esquema 6 - Mecanismo de bromação das 6,7-dialcoxicumarinas ( <b>2</b> ).....	14
Esquema 7 - Esquema reacional da síntese da 6,7-dialcoxi-3-((trimetilsilil)etinil)cumarina ( <b>4</b> ). ..	17
Esquema 8 - Mecanismo do acoplamento de Sonogashira. ....	17
Esquema 9 - Esquema reacional da síntese da 6,7-dimetoxi-3-etinilcumarina ( <b>5</b> ).....	20
Esquema 10 - Mecanismo da desproteção à base de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e MeOH. ....	21
Esquema 11 - Esquema reacional da síntese do 5-bromotieno-[3,2-b]-tiofen-2-carboxaldeído ( <b>6</b> ). ....	24
Esquema 12 - Esquema reacional da síntese do 7-dibromo-2-decil-2H-benzo[d][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído ( <b>7</b> ): a) <b>10</b> (1 eq.), K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3 eq.), C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> I (1.2 eq.), DMF, temp. ambiente, 2h; b) i) <b>11</b> (1 eq.), HBr (7 eq.), 100°C, 1h; ii) Br <sub>2</sub> (3 eq.), 140°C, 18h; c) <b>12</b> (1 eq.), n-BuLi (1.6 M, 1.1 eq.), DMF seco (1 eq.), THF seco, -78°C, 3h. ....	25
Esquema 13 - Equilíbrio tautomérico entre o 1H-benzo[d][1,2,3]triazole e o 2H-benzo[d][1,2,3]triazole.....	26
Esquema 14 - Esquema reacional do tieno[3,4-b]tiofeno-2-carboxilato de etilo ( <b>17</b> ): a) <b>12</b> (1 eq.), n-BuLi (1.6 M, 1.1 eq.), DMF seco (1 eq.), THF seco, -78°C, 3h; b.1) <b>14</b> (1 eq.), TsOH (0.2 eq.), EtOH, 40h; c) <b>13</b> (1 eq.), <b>15</b> (1.1 eq.), CuO (1.14 eq.), K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.6 eq.), DMSO, 60°C, overnight. ....	29
Esquema 15 - e) <b>5</b> (1 eq.), aldeído (1 eq.), Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (0.15 eq.), PPh <sub>3</sub> (0.06 eq.), CuI (0.12 eq.), (i-Pr) <sub>2</sub> NH (2 eq.), dioxano seco, tubo selado sob N <sub>2</sub> , 40-45°C, overnight; f) <b>18/19/20/21</b> (1 eq.), ácido cianoacético (3 eq.), piperidina seca (2.7 eq.), acetonitrilo seco, refluxo, overnight. ....	32

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Exemplos de vários corantes de DSSC descritos na literatura. <sup>a</sup> Eletrólito: 0,1 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,5 M t-butilpiridina, 0,6 M iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio em acetonitrilo, com 1 mM de ácido deoxicólico como co-adsorvente, N719 = 7,7%; <sup>b</sup> Eletrólito: 0,1 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,5 M t-butilpiridina, 0,6 M iodeto de 3-hexil-1,2-dimetilimidazólio em acetonitrilo, N719 = 9,4%; <sup>c</sup> Eletrólito: 0.25 M di[bis(trifluorometanosulfonil)imida] de tris(2,2'-bipiridil)cobalto(II), 0.10 M tris[bis(trifluorometanosulfonil)imida] de tris(2,2'-bipiridil)cobalto(III), 0.1 M t-butilpiridina e 0.1 M bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio em acetonitrilo. ....	6
Tabela 2 - Exemplos de corantes para DSSC à base de cumarinas. <sup>a</sup> Eletrólito: 0,5 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,5 M t-butilpiridina em acetonitrilo, N719 = 3,23%; <sup>b</sup> Eletrólito: 0,6 M iodeto de 3-hexil-1,2-dimetilimidazólio, 0,04 M I <sub>2</sub> , 0,025 M LiI, 0,05 M tiocianato de guanidínio e 0,28 M t-butilpiridina em acetonitrilo; <sup>c</sup> Eletrólito: 0,6 M iodeto de 1,2-dimetil-3-n-propilimidazólio, 0,1 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> e 1 M de t-butilpiridina em acetonitrilo, com 40 mM de ácido deoxicólico como co-adsorvente. ....	7
Tabela 3 - Caracterização dos compostos <b>(2a)</b> e <b>(2b)</b> ; <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	12
Tabela 4 - Caracterização dos compostos <b>(3a)</b> e <b>(3b)</b> ; <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	15
Tabela 5 - Caracterização do composto <b>(4a)</b> ; <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	19
Tabela 6 - Caracterização do composto <b>(5)</b> ; <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	22
Tabela 7 - Caracterização do composto <b>(6)</b> ; <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	24
Tabela 8 - Caracterização dos compostos <b>(10)</b> , <b>(11)</b> e <b>(7)</b> ; <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	27
Tabela 9 - Caracterização dos compostos <b>(14)</b> , <b>(16)</b> e <b>(17)</b> ; <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	30
Tabela 10 - Caracterização dos compostos <b>(18)</b> , <b>(19)</b> , <b>(20)</b> e <b>(21)</b> ; <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> /CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ). ....	33
Tabela 11 - Caracterização dos compostos <b>(22)</b> , <b>(23)</b> , <b>(24)</b> e <b>(25)</b> ; <sup>1</sup> H NMR (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> /DMF-d <sub>7</sub> ). ....	36
Tabela 12 - Valores de λ <sub>máx</sub> (nm) e ε (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> ) dos corantes <b>(22)</b> , <b>(23)</b> , <b>(24)</b> e <b>(25)</b> . ....	37
Tabela 13 – Valores de desempenho fotovoltaico das células de teste dos compostos <b>(22)</b> , <b>(23)</b> , <b>(24)</b> , <b>(25)</b> e da referência N719 sob 100 mW cm <sup>-2</sup> de iluminação AM 1.5 simulada. ....	39





## Lista de Abreviaturas

$^{13}\text{C}$ -RMN	Ressonância magnética nuclear de carbono-13
$^1\text{H}$ -RMN	Ressonância magnética nuclear de próton
Ac	Acetato
ACN	Acetonitrilo
CB	Banda condutora
d	Dupleto
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSSC	<i>Dye-Sensitized Solar Cells</i>
$E_{\text{elec}}$	Energia do eletrólito oxidado
$E_{\text{HOMO}}$	Energia da HOMO
$E_{\text{LUMO}}$	Energia da LUMO
ESI-MS	<i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i>
FF	<i>Fill-factor</i>
GC-MS	<i>Gas Chromatography - Mass Spectrometry</i>
Hex	Hexano
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation Spectroscopy</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy</i>
$J_{\text{máx}}$	<i>Densidade de corrente máxima</i>
$J_{\text{sc}}$	<i>Densidade de corrente de curto-circuito</i>
ICT	<i>Intramolecular Charge-Transfer</i>
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propilo
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	Multiplete
Me	Metilo
MHz	Megahertz
OTf	Triflato/Trifluorometanosulfonato
$P_{\text{in}}$	Intensidade da luz incidente
ppm	Parte por milhão

q	Quadruplete
s	Singuleto
sl	Singuleto largo
t	Triplete
TBAF	Fluoreto de Tetrabutílamónio
TBP	<i>terc</i> -Butilpiridina
THF	Tetrahidrofurano
TLC	<i>Thin-Layer Chromatography</i>
TMS	Trimetilsililo
UV-Vis	Ultravioleta-Vísivel
$V_{\text{máx}}$	Voltagem máxima
$V_{\text{oc}}$	Voltagem de circuito aberto
$\epsilon$	Absortividade molar
$\eta$	Eficiência de conversão
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda de absorção máxima

# 1. Introdução

## 1.1 Energia Solar

A Agência Internacional de Energia (AIE) estima que no ano de 2016 a população humana consumiu aproximadamente 23107 TWh de energia elétrica, dos quais 70% foram produzidos a partir combustíveis fósseis. Para contextualizar, este valor equivale a cerca de 1403 megatoneladas de petróleo (Mtoe) ou 2004 megatoneladas de carvão (Mtce).<sup>[1]</sup> Esta enorme procura de energia não mostra sinais de abrandar, consequência do grande crescimento da população humana e do desenvolvimento e evolução da infraestrutura que esta requer. De acordo com projeções moderadas, o valor do consumo total de energia irá, no mínimo, aumentar para mais do dobro em 2050 e para mais do triplo em 2100.<sup>[2]</sup>

Uma das alternativas mais promissoras para satisfazer esta necessidade é a energia solar. Do fluxo solar total intercetado pela Terra ( $1370 \text{ W/m}^2$ ), apenas  $174,7 \text{ W/m}^2$  são teoricamente utilizáveis, considerando a absorção/dispersão da atmosfera, a área da Terra exposta à luz solar, assim como a média de fluxo solar dependendo da localização geográfica.<sup>[3]</sup> No entanto, este potencial teórico representa, numa hora e meia, mais energia a atingir a Terra que o consumo total no ano de 2001.<sup>[2]</sup>

Atualmente, de modo a aproveitar esta abundância de energia, utilizam-se células solares, dispositivos capazes de absorver luz e gerar voltagem e corrente. Para tal, estes aparelhos utilizam um material semicondutor, maioritariamente silício (mono- ou poli-) cristalino, capaz de absorver fótons e separar as cargas resultantes da excitação de eletrões. Estas cargas são então transportadas pelo material até ânodos, gerando assim corrente elétrica.<sup>[3]</sup> Estas células, também denominadas células de primeira geração, apresentam desvantagens, nomeadamente o alto custo de produção associado e pouca flexibilidade.

Alternativamente existe a segunda geração de células solares, que se baseiam em tecnologia de camada fina e possuem uma maior variedade de substratos fotovoltaicos, nomeadamente CdTe,<sup>[4]</sup> silício amorfo (a-Si) e CuInGaSe<sub>2</sub> (CIGS).<sup>[5]</sup> As vantagens desta classe de dispositivos incluem uma maior simplicidade de produção (que resulta num custo reduzido), um maior número de aplicações possíveis e a possibilidade de utilizar substratos flexíveis. Em contrapartida, apresentam uma menor eficiência do que as células de primeira geração e utilizam elementos tóxicos<sup>[6, 7]</sup> ou pouco abundantes.

## 1.2 *Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)*

Em 1991, O'Regan e Grätzel<sup>[8]</sup> foram pela primeira vez bem-sucedidos na aplicação de corantes orgânicos adsorvidos num substrato semicondutor (TiO<sub>2</sub>) para a conversão de

luz em corrente elétrica, obtendo uma eficiência de 7%. Embora existissem tentativas anteriores na criação destas células solares sensibilizadas por corante (*Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC*), estas nunca superaram 1% de eficiência.<sup>[9]</sup> A diferença crucial foi a utilização de uma camada mesoporosa de semicondutor em vez de uma monocamada plana, permitindo assim um grande aumento de área de superfície e, conseqüentemente, na quantidade de corante que consegue adsorver.

Este tipo de dispositivos (Figura 1), contrariamente a células anteriores, separam a função de absorção de luz e transporte de cargas em dois componentes: o corante orgânico e a camada mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ , respetivamente. Ao absorver a luz, o corante passa para o estado excitado (a) e injeta os eletrões de alta energia para a banda condutora do  $\text{TiO}_2$  onde está adsorvido (b), sendo oxidado no processo. De seguida, os eletrões são transportados através do  $\text{TiO}_2$  até ao ânodo (c), geralmente vidro com uma camada de *FTO* (*Fluorine-Doped Tin Oxide*), gerando assim corrente elétrica (d). Ao chegar ao cátodo, os eletrões reduzem (e) a espécie oxidada de um par redox ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) presente no eletrólito, que por sua vez vai regenerar o corante (f) e oxidar-se, fechando o ciclo.

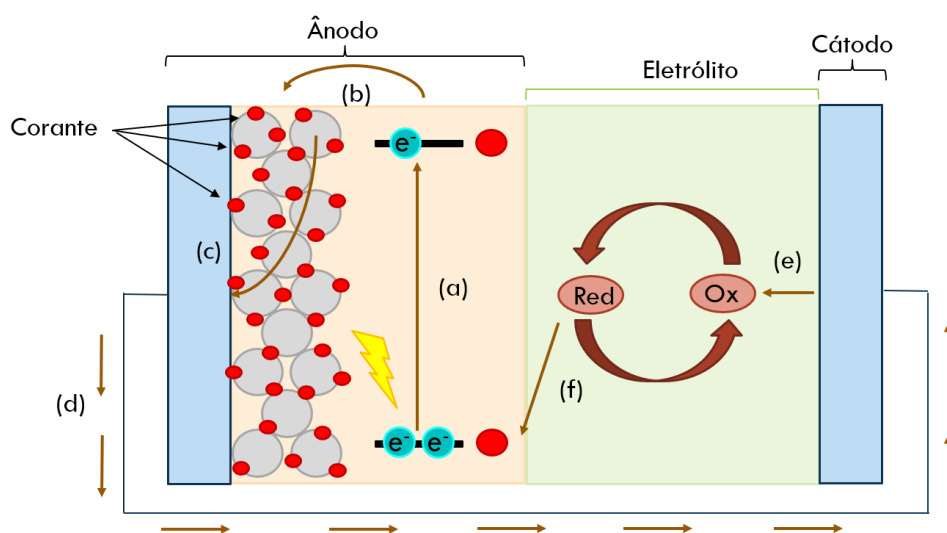


Figura 1 - Esquema ilustrativo do funcionamento de uma DSSC.

Considerando a natureza distinta do seu funcionamento, estas células apresentam potenciais vantagens em comparação com outras arquiteturas, nomeadamente o menor custo de produção e investimento. Além disso, apresentam melhor desempenho sob condições de luz difusa e maior temperatura<sup>[10]</sup>, o que, juntamente com a possibilidade de apresentar diversas cores e transparência, as torna mais atrativas para outro tipo de aplicações, incluindo integração em edifícios<sup>[11]</sup> e interiores.

De modo a avaliar o desempenho de uma DSSC, vários parâmetros básicos devem ser determinados.<sup>[12]</sup> Para tal é medida a curva corrente-voltagem (Figura 2) sob um espectro de radiação solar padronizado, chamado AM 1.5 G (AM = air mass, G = Global),<sup>[13]</sup> a partir da qual se determinam os valores de densidade de corrente e voltagem máximos ( $J_{máx}$  e

$V_{m\acute{a}x}$ ), assim como a densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ , corrente quando  $V = 0$ ) e a voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ , voltagem quando  $I = 0$ ).

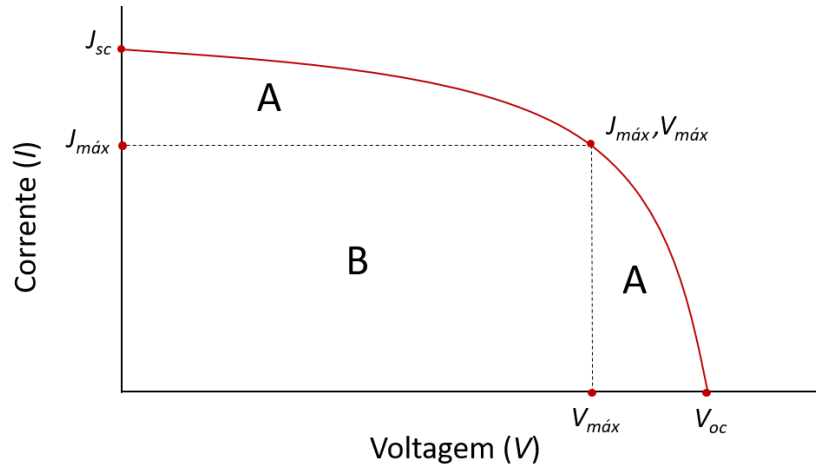


Figura 2 - Exemplo de uma curva corrente-voltagem (I-V).

Obtidos estes valores, é possível determinar o *fill factor* (FF), como demonstrado na equação 1:

$$FF = \frac{J_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{\text{Área B}}{\text{Área A}} \quad (1)$$

Este parâmetro descreve a forma aproximada da curva  $I$ - $V$ , sendo valores altos indicativos de um formato mais retangular, que corresponde ao ideal.

Finalmente, é possível calcular a eficiência global da célula ( $\eta$ ), valor que representa a percentagem de luz absorvida que é convertida em corrente elétrica, como expresso na equação 2:

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (2)$$

Em que  $P_{in}$  representa a intensidade da luz incidente. A eficiência é o parâmetro mais frequentemente utilizado para avaliar o desempenho de uma célula, uma vez que abrange diversas variáveis e permite comparar composições diferentes.

### 1.3 Corantes

Considerando a arquitetura das *DSSC*, existem vários componentes que podem ser modificados e otimizados de modo a obter um dispositivo mais eficaz, desde a seleção do óxido semicondutor<sup>[14]</sup> e modificação da sua estrutura,<sup>[15]</sup> até à inclusão de vários aditivos que modificam as propriedades eletroquímicas do sistema.<sup>[16, 17]</sup> Um exemplo destes aditivos é a *terc*-butilpiridina (TBP), que irá induzir o aumento de energia da banda condutora (CB) do  $\text{TiO}_2$ , aumentando assim a diferença de energia entre este e o

eletrólito oxidado ( $E_{elec}$ ), que equivale a um aumento no valor de  $V_{oc}$  observado. No entanto, este aumento irá também resultar no decréscimo da diferença de energia entre a LUMO do corante ( $E_{LUMO}$ ) e a banda condutora (CB), que vai tornar a injeção eletrônica menos termodinamicamente favorável (Figura 3).<sup>[18]</sup>

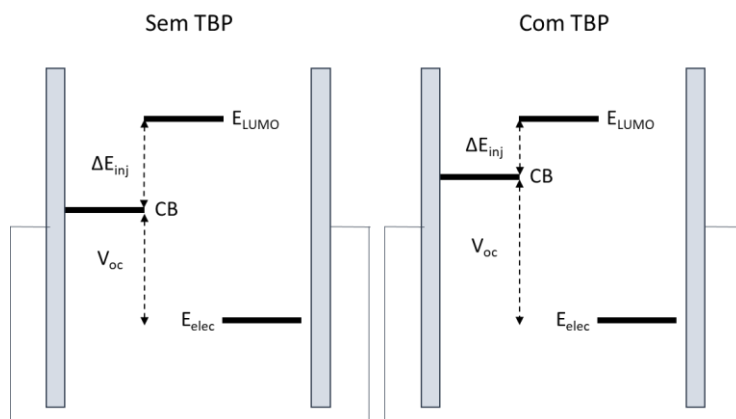


Figura 3 - Esquema representativo do efeito da terc-butilpiridina (TBP) nos níveis de energia da banda condutora (CB) do  $TiO_2$ .

Destes componentes, o que apresenta maior potencial de variação é sem dúvida o corante, devido à enorme variedade de estruturas diferentes que se podem empregar como sensibilizadores. Uma das classes de cromóforos mais extensamente estudada é a de complexos de rutênio (II), em particular com ligandos bidentados de azoto e grupos tiocianato (Figura 4). Devido ao seu amplo espectro de absorção, níveis de energia favoráveis e longo tempo de vida no estado excitado,<sup>[19]</sup> estes complexos tornaram-se no padrão de excelência dos corantes de *DSSC*, atingindo eficiências superiores a 11%.<sup>[20]</sup>

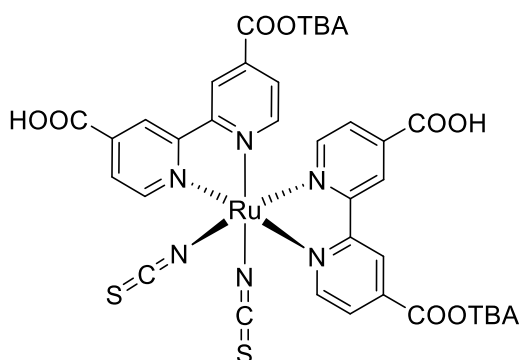


Figura 4 - Estrutura do corante comercial N719, globalmente usado como referência no teste de novos sensibilizadores. TBA = Tetrabutílamônio

No entanto, a sensibilidade do grupo tiocianato a longo prazo e a utilização de metais nobres tornam a procura de alternativas desejável.

Uma boa opção são as moléculas orgânicas devido à sua diversidade estrutural e sintética, custo reduzido e, geralmente, maiores valores de absorvidade molar, o que

gerou um catálogo imenso de novos corantes de várias classes distintas nas últimas décadas, desde triarilaminas<sup>[21]</sup> a cumarinas.<sup>[22]</sup> Uma estratégia comum no design da maioria destes cromóforos orgânicos é a sua estrutura dador-ponte  $\pi$ -aceitador (D- $\pi$ -A, Figura 5). Este princípio descreve a divisão da estrutura do corante em três partes: um “dador”, a parte rica em densidade eletrônica, a “ponte- $\pi$ ”, uma extensão conjugada da molécula responsável pelo transporte eficiente dos elétrons através da molécula e o “aceitador”, a seção eletro-deficiente que aceita a carga e geralmente proporciona a ancoragem ao semicondutor.

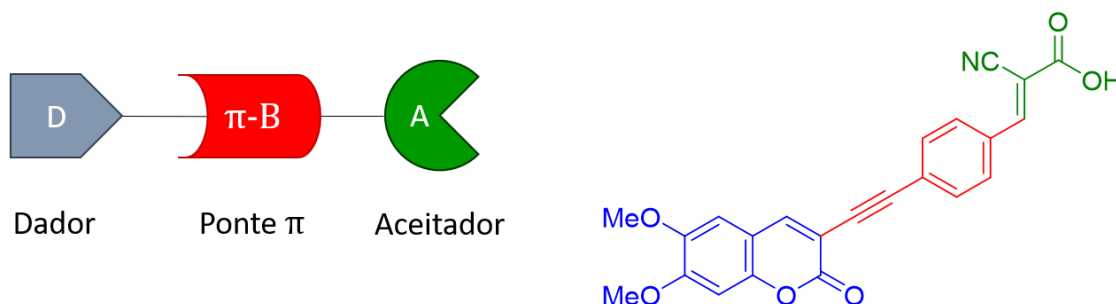


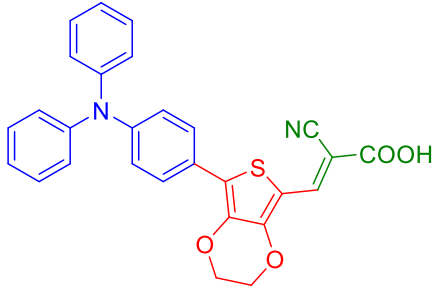
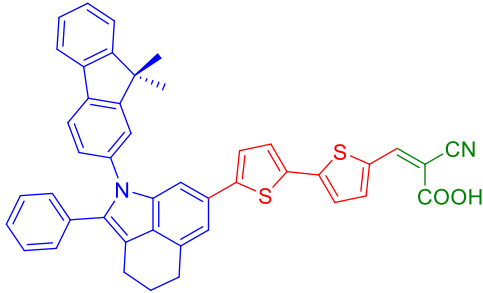
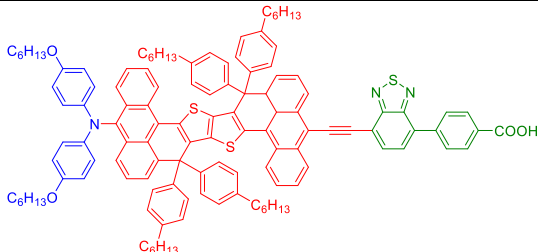
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura dos corantes e exemplo da literatura recente.<sup>[23]</sup>

Esta arquitetura molecular permite uma separação eficiente das cargas, uma vez que ao absorver a luz ocorre transferência de carga intramolecular da seção dadora para a parte aceitadora que, ao possuir um grupo de ancoragem, facilita a injeção dos elétrons de alta energia no óxido metálico. Os grupos mais frequentemente usados<sup>[24]</sup> como dadores, ponte- $\pi$  e aceitador são as arilaminas ricas em elétrons, grupos à base de tiofeno e o grupo ácido cianoacrilico, respetivamente.

Outra tendência comum no design dos corantes é a inclusão de grupos volumosos, tal como grupos *terc*-butilo<sup>[25]</sup> ou cadeias alquílicas longas, de modo a impedir a agregação e consequente desativação do estado excitado.<sup>[26]</sup> Adicionalmente, a adição destes substituintes diminui<sup>[27]</sup> a recombinação de carga entre os elétrons injetados e o eletrólito oxidado, fenómeno responsável pela redução da  $V_{oc}$  e, consequentemente, da sua eficiência.

Na Tabela 1 são apresentados vários exemplos de corantes e os seus comprimentos de onda de absorção máxima ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ), absortividade molar ( $\epsilon$ ), níveis de energia das orbitais de fronteira ( $E_{HOMO}$  e  $E_{LUMO}$ ) e eficiências de conversão.

Tabela 1 - Exemplos de vários corantes de DSSC descritos na literatura. <sup>a</sup>Eletrólito: 0,1 M LiI, 0,05 M I<sub>2</sub>, 0,5 M t-butilpiridina, 0,6 M iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio em acetonitrilo, com 1 mM de ácido deoxicólico como co-adsorvente, N719 = 7,7%; <sup>b</sup>Eletrólito: 0,1 M LiI, 0,05 M I<sub>2</sub>, 0,5 M t-butilpiridina, 0,6 M iodeto de 3-hexil-1,2-dimetilimidazólio em acetonitrilo, N719 = 9,4%; <sup>c</sup>Eletrólito: 0.25 M di[bis(trifluorometanosulfonil)imida] de tris(2,2'-bipiridil)cobalto(III), 0.10 M tris[bis(trifluorometanosulfonil)imida] de tris(2,2'-bipiridil)cobalto(III), 0.1 M t-butilpiridina e 0.1 M bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio em acetonitrilo.

Corante	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	$\eta$ (%)	Ref.
 <b>LJ1</b>	426	24500	-5,78	-3,25	7,3 <sup>a</sup>	[28]
 <b>JK-51</b>	445	15188	-6,1	-3,72	8,4 <sup>b</sup>	[29]
 <b>R6</b>	631	81800	-4,90	-3,35	12,6 <sup>c</sup>	[30]

## 1.4 Cumarinas

Ao longo das últimas décadas as cumarinas têm despertado interesse devido às suas propriedades fotofísicas,<sup>[31]</sup> sendo amplamente usadas como sondas fluorescentes<sup>[32]</sup> ou materiais emissivos em LEDs orgânicos.<sup>[33]</sup> Este interesse deriva, em grande parte, da facilidade de modificação da cor e fluorescência das cumarinas através da introdução de substituintes, em particular grupos eletro-doadores na posição 7 e/ou grupos eletro-atratores na posição 4 ou 3, que irão aumentar o caráter de transferência de carga intramolecular (*ICT*) induzida pela luz que as cumarinas apresentam (Figura 6).<sup>[34]</sup>



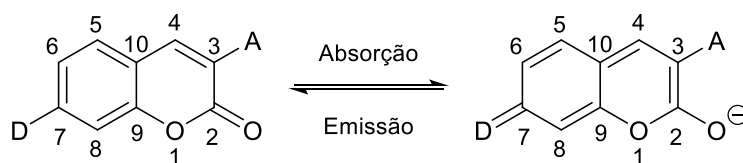
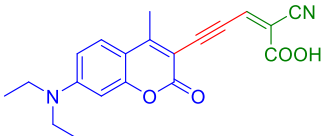
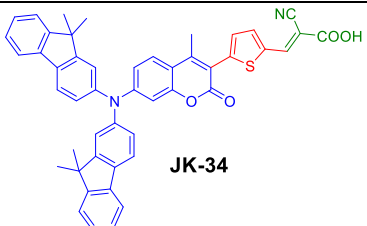
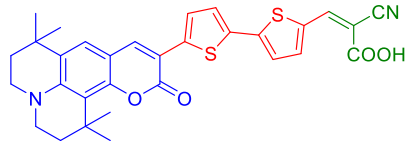


Figura 6 - Efeito da modificação estrutural das cumarinas na ICT

Além da introdução destes substituintes, é também possível introduzir grupos capazes de estender o sistema conjugado, tais como grupos etinil,<sup>[35]</sup> tiofenil<sup>[22]</sup> e estiril,<sup>[36]</sup> de modo a modificar os níveis de energia das orbitais de fronteira e aumentar a absorvidade molar. A fácil modificação de propriedades fotofísicas através da introdução de substituintes e o forte caráter de transferência de carga no estado excitado resultando da sua estrutura *push-pull* torna as cumarinas em moléculas promissoras para aplicações em DSSC, uma vez que ao introduzir grupos eletrodoadores na posição 7 e grupos eletro-atratores e de ancoragem na posição 3 (Tabela 2) iremos ter a absorção eficaz de luz, seguida do transporte e injeção no semicondutor, gerando assim trabalho elétrico.

Considerando esta potencial aplicação e a experiência prévia do grupo de investigação na área das cumarinas, foi iniciada a síntese de novos corantes com base no esqueleto de 6,7-dialcoxycumarina.

Tabela 2 - Exemplos de corantes para DSSC à base de cumarinas. <sup>a</sup>Eletrólito: 0,5 M LiI, 0,05 M I<sub>2</sub>, 0,5 M t-butilpiridina em acetonitrilo, N719 = 3,23%; <sup>b</sup>Eletrólito: 0,6 M iodeto de 3-hexil-1,2-dimetilimidazólio, 0,04 M I<sub>2</sub>, 0,025 M LiI, 0,05 M tiocianato de guanidínio e 0,28 M t-butilpiridina em acetonitrilo; <sup>c</sup>Eletrólito: 0,6 M iodeto de 1,2-dimetil-3-n-propilimidazólio, 0,1 M LiI, 0,05 M I<sub>2</sub> e 1 M de t-butilpiridina em acetonitrilo, com 40 mM de ácido deoxicólico como co-adsorvente.

Corante	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	$\eta$ (%)	Ref.
 <b>C1-LEN</b>	440	14170	-5,42	-3,02	2,2 <sup>a</sup>	[35]
 <b>JK-34</b>	429	22900	---	-3,71	4,5 <sup>b</sup>	[37]
 <b>NKX-2677</b>	511	64300	-5,73	-3,91	7,4 <sup>c</sup>	[38]

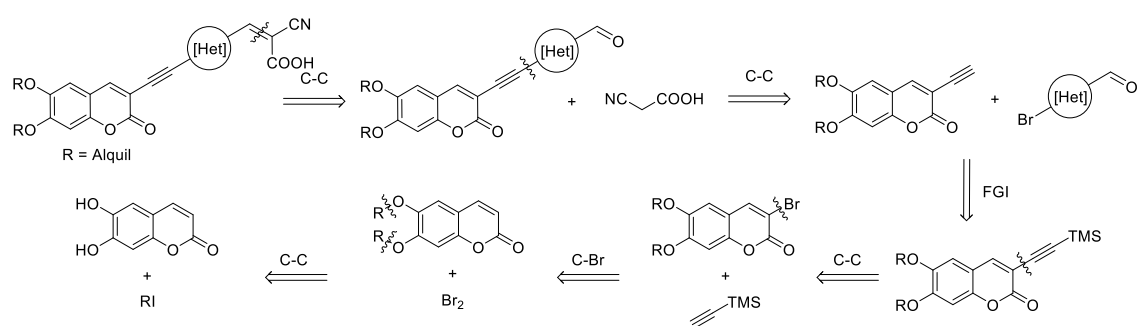


## 2. Discussão de Resultados

### 2.1 Preâmbulo

O trabalho realizado no âmbito desta tese teve como objetivo a síntese de vários corantes para *DSSC* com base no esqueleto D- $\pi$ -A, em que o núcleo 6,7-dialcoxicumarina e ácido cianoacrilico são usados como grupos dador (D) e aceitador (A), respetivamente. Várias estruturas foram empregues como ponte conjugada ( $\pi$ ), de modo a avaliar a sua eficácia, sendo estas o 2-etiniltiofeno, 5-etinil-2,2'-bitiofeno, 2-etiniltieno[3,2-*b*]tiofeno e o 2-decil-4-etinil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole, sendo também investigada a possibilidade de usar o grupo 2-etiniltieno[3,4-*b*]tiofeno.

De modo a preparar os corantes pretendidos foi feita a análise retrosintética (Esquema 1). Começando pela desconexão C-C da dupla ligação do grupo cianoacrilico, obtendo um sintão  $d^2$  correspondente ao ácido cianoacético e um sintão  $a^1$ , equivalente a um grupo aldeído. Este fragmento por sua vez pode ser desconstruído nos sintões  $d^1$  e  $a^1$ , correspondentes à 3-etinilcumarina e a um aldeído heterocíclico bromado. O alcino terminal é convertido no equivalente sililado, de modo a poder separar a molécula nos fragmentos de cumarina bromada e etiniltrimetilsilano. Finalmente, é feita a desconexão C-Br, obtendo-se assim os sintões  $d^2$  e  $a^1$  equivalentes a bromo e à cumarina alquilada, que por sua vez leva à 6,7-dihidroxicumarina, também conhecida como esculetina.



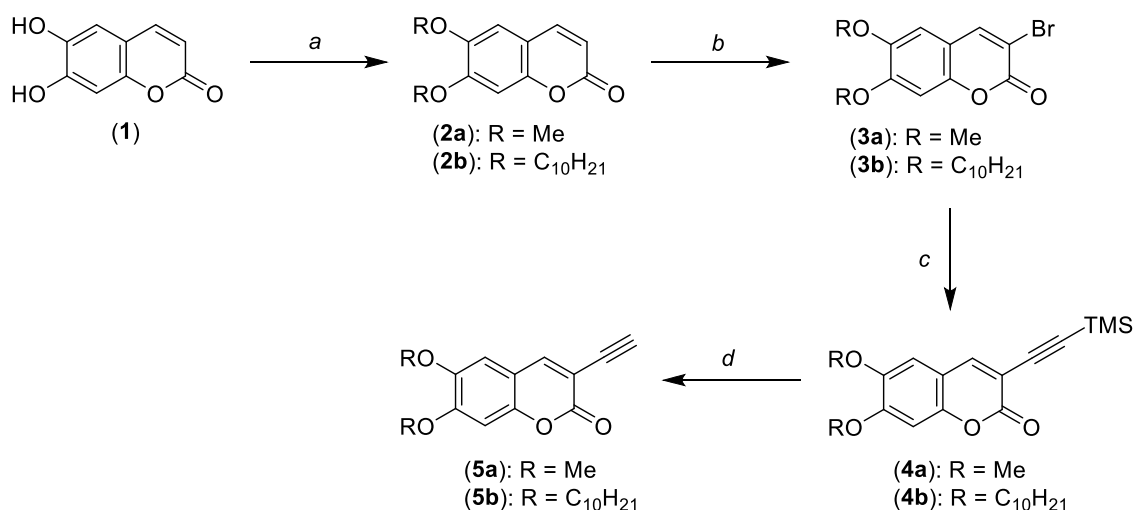
Esquema 1 - Análise retrossintética dos corantes a sintetizar.

A síntese destes corantes pode então ser dividida em três partes: a síntese da 3-etinilcumarina, descrita na seção 2.2, a síntese dos aldeídos heterocíclicos bromados que servirão de ponte conjugada, descrita na seção 2.3, e a síntese final dos corantes em que se procede ao acoplamento dos dois fragmentos anteriores, descrita na seção 2.4

Uma vez preparados os corantes, foram traçados os seus espectros de absorção e determinados os seus valores de absorvidade molar. Foram também aplicados em células solares de teste, de modo a avaliar a seu desempenho como sensibilizadores. Esta caracterização é discutida na seção 2.5.

## 2.2 Síntese das 3-etilcumarinas

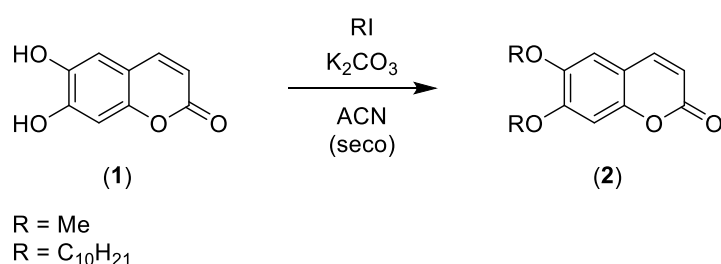
A síntese do fragmento de 3-etilcumarina (Esquema 2) inicia-se com a alquilação da 6,7-dihidroxycumarina (**1**), em que se usa iodometano ou iododecano juntamente com  $K_2CO_3$  de modo a obter a cumarina metilada (**2a**) ou decilada (**2b**), respetivamente. De seguida procede-se à bromação na posição 3 com HBr e Oxone® obtendo-se a 3-bromocumarina (**3**), que irá permitir a introdução do grupo etiniltrimetilsililo através de uma reação de Sonogashira obtendo-se a sililetinilcumarina (**4**). Finalmente, o grupo trimetilsililo é retirado com TBAF ou  $K_2CO_3/MeOH$  obtendo-se a etilcumarina (**5**).



Esquema 2 - Abordagem sintética utilizada para a síntese da 3-etilcumarina: a) **1** (1 eq.),  $K_2CO_3$  (2 eq.), RI (4 eq.), acetonitrilo seco 40-45°C, 130h; b) **2** (1 eq.), HBr (2.2 eq.), Oxone® (1 eq.), DCM, temp. ambiente, 28h; c) **3** (1 eq.), etiniltrimetilsilano (2 eq.),  $Pd(PPh_3)_4$  (0.15 eq.),  $PPh_3$  (0.06 eq.), CuI (0.12 eq.), (i-Pr)<sub>2</sub>NH (2 eq.), dioxano seco, tubo selado sob N<sub>2</sub>, 40-45°C, overnight; d) **4** (1 eq.),  $K_2CO_3$  (0.15 eq.), MeOH seco, temp. ambiente, 4h.

### 2.2.1 Síntese da 6,7-dimetoxicumarina (**2a**) e 6,7-dideciloxicumarina (**2b**)

A primeira reação da síntese consiste numa metilação simples da 6,7-dihidroxycumarina com  $K_2CO_3$  e o iodoalcano pretendido (Esquema 3). Ao serem desprotonados pelo  $K_2CO_3$ , os grupos fenol tornam-se mais nucleofílicos, permitindo um ataque mais eficaz no iodoalcano numa reação S<sub>N</sub>2.



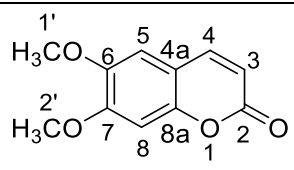
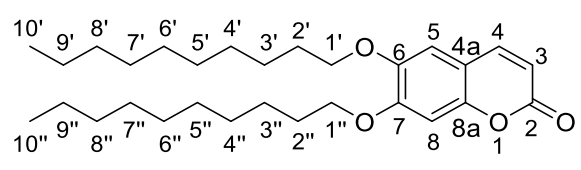
Esquema 3 - Esquema reacional da síntese das 6,7-dialcoxycumarinas (**2**)

No caso particular da metilação, verificou-se que a reação corria melhor sob condições de temperatura mais suaves (40-50°C) e de maiores de tempo de reação, permitindo assim obter o produto desejado com um rendimento de 96% sem a presença de produtos secundários e eliminando a necessidade de purificação posterior.

No entanto, a reação com iododecano foi menos bem-sucedida, resultando num rendimento de 46%. Uma explicação plausível é a grande quantidade de passos de lavagem necessários para retirar o iododecano, uma vez que este não é volátil como o iodometano e possui uma polaridade próxima à do produto desejado, tendo, portanto, solubilidades semelhantes.

A identidade dos compostos da reação foi confirmada por  $^1\text{H}$ -RMN<sup>[39]</sup> (Tabela 3 e Figura 7), onde se verifica para o composto (**2a**) a presença de dois singuletos com integral de 3 a 3,92 e 3,95 ppm, indicativos da metilação dos grupos hidroxilo das posições 6 e 7. Adicionalmente, na zona dos aromáticos, é possível observar a presença dos dois dupletos a 6,85 e 7,62 ppm, com uma constante de acoplamento características de prótons de ligação dupla  $\alpha,\beta$  da lactona (posições 3 e 4), assim como dois singuletos extremamente próximos a 6,84 e 6,85 ppm, pertencentes aos prótons do anel aromático (posições 8 e 5). À semelhança, no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto (**2b**), verificam-se os dois dupletos com constante de acoplamento característica de dupla ligação *cis* correspondentes aos prótons da dupla ligação  $\alpha,\beta$ -carbonilo, H4 e H3, a 7,58 e 6,25 ppm respetivamente. Observam-se também a 6,86 e 6,81 ppm os sinais dos prótons do anel aromático, H5 e H8. A campo mais alto encontram-se dois tripletos muito próximos com integral de dois a 4,04 e 4,00 ppm, característicos dos prótons metilénicos H1' e H1'', seguidos do que aparenta ser um septeto com integral de quatro a 1,84 ppm, mas na verdade se trata de dois quintupletos com integral dois, indicativos dos prótons H2' e H2''. Finalmente, verificam-se dois multipletos, de 1,52 a 1,43 ppm e de 1,41 a 1,23 ppm, correspondentes aos prótons dos grupos metilenos H3'-H9' e H3''-H9'', e dois tripletos sobrepostos a 0,88 ppm, pertencentes aos prótons H10' e H10'' dos grupos metilo terminais.

Tabela 3 - Caracterização dos compostos (**2a**) e (**2b**);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Composto	$^1\text{H}$ -RMN
 <p>(<b>2a</b>)</p>	7,62 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H, H4), 6,85 (s, 1H, H5), 6,84 (s, 1H, H8), 6,29 (d, $J = 9,5$ Hz, 1H, H3), 3,95 (s, 3H, H2'), 3,92 (s, 3H, H1').
 <p>(<b>2b</b>)</p>	7,58 (d, $J = 9,4$ Hz, 1H, H4), 6,86 (s, 1H, H5), 6,81 (s, 1H, H8), 6,25 (d, $J = 9,5$ Hz, 1H, H3), 4,04 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, H1'/H1''), 4,00 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, H1'/H1''), 1,84 (m, 4H, H2'/H2''), 1,52 - 1,43 (m, 4H, H3'-9'/H3''-H9''), 1,41 - 1,23 (m, 25H, H3'-9'/H3''-H9''), 0,88 (m, 6H, H10'/H10'').

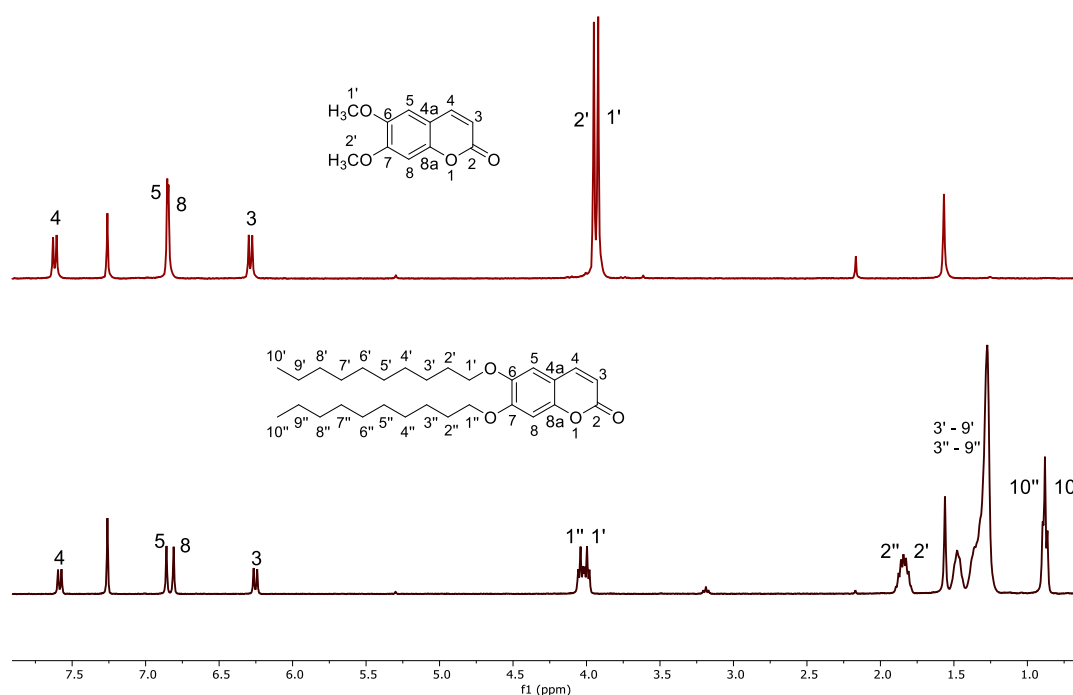
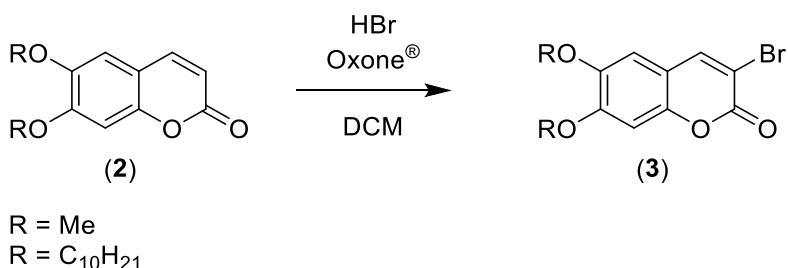


Figura 7 - Comparação dos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN dos compostos (**2a**) e (**2b**).

### 2.2.2 Síntese de 3-bromo-6,7-dimetoxicumarina (**3a**) e de 3-bromo-6,7-dideciloxicumarina (**3b**)

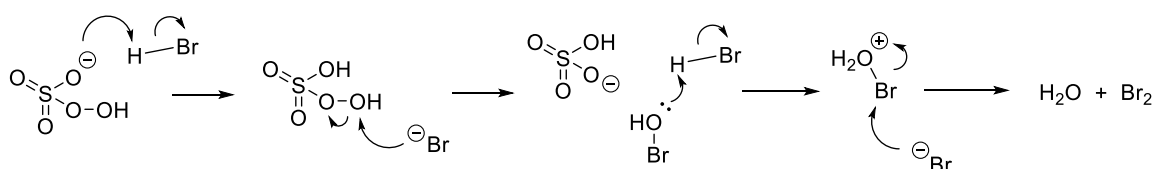
De seguida procedeu-se à bromação na posição 3 de acordo com a reação apresentada no Esquema 4 utilizando um método com HBr e Oxone<sup>®</sup> descrito por Martins *et al.*<sup>[40]</sup> (Esquema 4), permitindo a posterior extensão do sistema conjugado do corante através de acoplamentos à base de Pd(0). A oxidação do HBr pelo Oxone permite a formação *in*

*situ* de Br<sub>2</sub>, o que torna esta metodologia preferível à utilização direta de bromo molecular, uma vez que elimina a necessidade de manusear este reagente volátil e altamente tóxico. Adicionalmente, a libertação mais suave de Br<sub>2</sub> em comparação com a utilização direta do reagente evita a formação de produtos secundários, em particular a bromação nas posições 5 ou 8.



Esquema 4 - Esquema reacional da síntese das 3-bromo-6,7-dialcoxycumarinas (3)

Quanto ao mecanismo de oxidação do ião brometo pelo Oxone®, Lente *et al.*<sup>[41]</sup> verificaram que se trata de uma oxidação de dois eletrões, o que sugere um mecanismo de transferência de oxigénio. Mencionam também que as espécies oxidadas que se formam maioritariamente são Br<sub>2</sub> a pH baixo, HOBr a pH neutro e BrO<sup>-</sup> a pH básico. Tendo estes dois fatores em consideração, é proposto o seguinte mecanismo (Esquema 5) para as condições usadas:

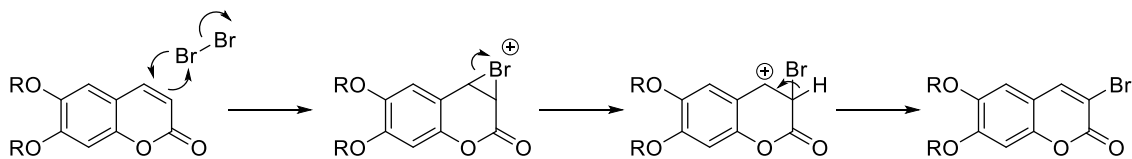


Esquema 5 - Mecanismo proposto para a oxidação de Br<sup>-</sup> com Oxone®.

Uma vez que se trata de um processo de dois eletrões, é provável que se trate de um ataque do brometo no oxigénio, quebrando a fraca ligação O-O e libertando o ião sulfato, um bom grupo de saída. Uma vez formado o ácido hipobromoso, este irá ser protonado, facilitando o ataque do brometo e consequentemente a formação de bromo, uma vez que se libertará água no processo. A dependência da formação de Br<sub>2</sub> com a protonação do HOBr é consistente com as observações de Lente *et al.*, uma vez que a pH neutro a espécie maioritária é HOBr e a pH básico é BrO<sup>-</sup>, resultante da desprotonação do ácido hipobromoso.

Uma vez formado o bromo molecular, vamos ter a reação típica de adição eletrofílica entre este e a ligação C=C do carbonilo α,β insaturado, formando assim o catião bromónio (Esquema 6). A abertura deste anel irá resultar na formação de um carbocátion secundário na posição benzílica de um anel aromático com substituintes eletro-doadores, o que o torna relativamente estável. Finalmente, a eliminação de HBr

irá levar à recuperação de aromaticidade e formação do composto monobromado na posição 3.



Esquema 6 - Mecanismo de bromação das 6,7-dialcoximarinas (**2**).

Este método foi muito bem-sucedido na síntese da 3-bromo-6,7-dimetoxicumarina, uma vez que além de ser relativamente rápido e empregar condições suaves, permitiu a síntese do composto desejado com um rendimento praticamente quantitativo e sem necessidade de purificação posterior.

No caso da bromação da deciloxicumarina (**2b**), verificou-se a formação de um produto lateral que, ao contrário do produto pretendido, não era fluorescente a 336 nm. Por esta razão foi assumido que se tratava do composto 3,4-dibromado, e, portanto, foi adicionado um equivalente de NEt<sub>3</sub> para eliminar HBr, que mesmo após 24h não surtiu nenhum efeito. Uma vez consumido o material de partida, a reação foi parada e ambos compostos foram isolados e caracterizados por <sup>1</sup>H-RMN, que permitiu concluir que o produto lateral se tratava do 3,8-dibromo-6,7-dideciloxicumarina. Considerando a pequena diferença dos sinais H5/H8 entre o (**2a**) e o (**2b**), o que indica pouca diferença de nucleofilicidade, juntamente com o maior impedimento do (**2b**), não seria de esperar que reagisse de forma diferente sob as mesmas condições, portanto é possível que se deva a um excesso não pretendido de HBr ou Oxone®.

Mais uma vez confirmou-se a identidade do composto (**3a**) por <sup>1</sup>H-RMN (Tabela 4 e Figura 8), ao verificar o desaparecimento esperado do sinal duplete do próton na posição 3, assim como o desvio do sinal do próton na posição 4 para campo mais baixo que surge agora como um singuleto a 8,00 ppm. Esta mudança deve-se à introdução do bromo, que vai aumentar a polarização da ligação dupla e, portanto, a desblindagem observada no próton da posição β-carbonilo. Além destes sinais, verificam-se novamente os sinais correspondentes a H1', H2', H8 e H5, com apenas uma pequena mudança nos desvios químicos dos sinais do anel aromático, também devido à introdução do bromo. A presença destes sinais confirma também a ausência de bromações secundárias indesejadas no anel aromático.



Tabela 4 - Caracterização dos compostos (**3a**) e (**3b**);  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Composto	$^1\text{H}$ -RMN
<p>(<b>3a</b>)</p>	8,00 (s, 1H, H4), 6,84 (s, 1H, H5), 6,81 (s, 1H, H8), 3,95 (s, 3H, H2'), 3,92 (s, 3H, H1').
<p>(<b>3b</b>)</p>	7,97 (s, 1H, H4), 6,81 (s, 2H, H5/H8), 4,04 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, H1'/H1''), 3,99 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, H1'/H1''), 1,84 (m, 4H, H2'/H2''), 1,52 - 1,42 (m, 4H, H3'-9'/H3''-H9''), 1,41 - 1,23 (m, 24H, H3'-9'/H3''-H9''), 0,88 (m, 6H, H10'-H10'').

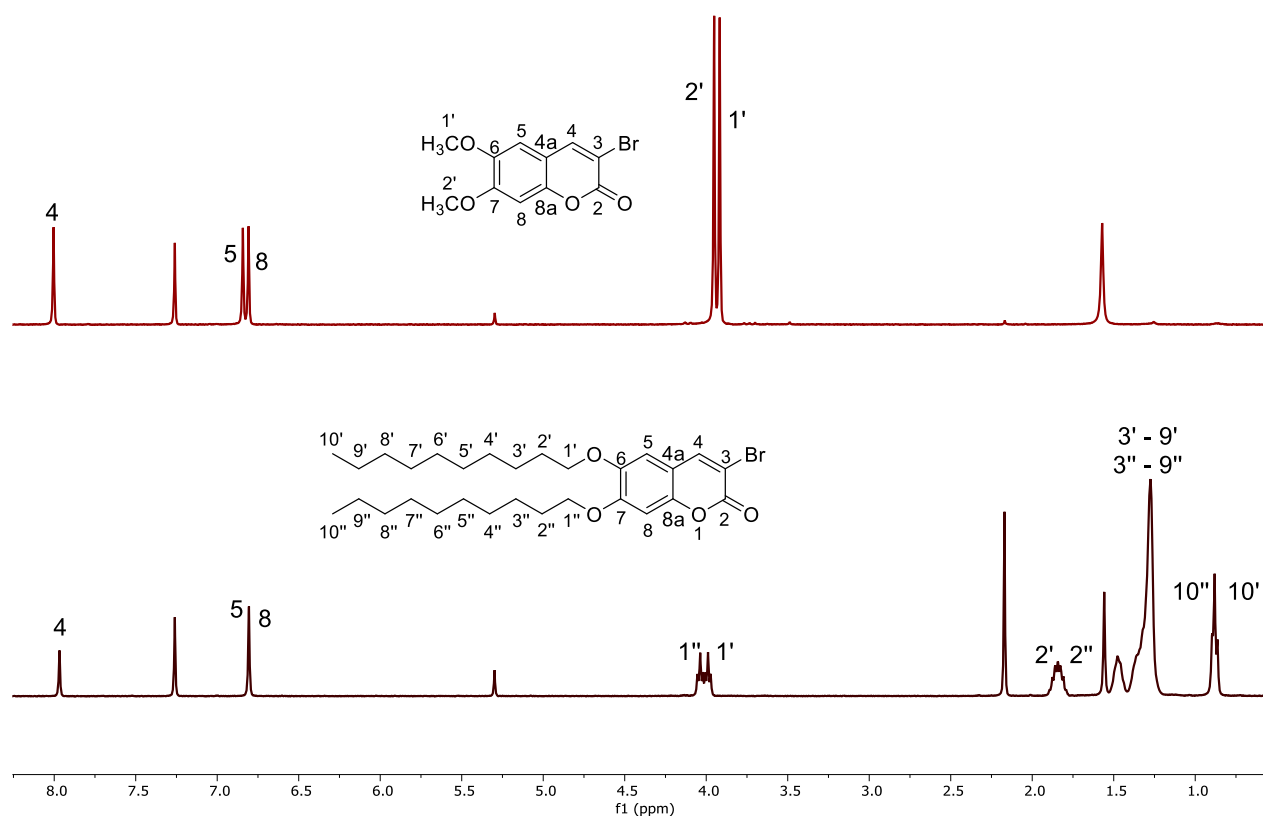


Figura 8 - Comparação entre os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN dos compostos (**2a**) e (**3a**).

À semelhança do composto (**3a**), no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN<sup>[23]</sup> do composto **3b** verifica-se o desaparecimento do sinal do próton H3, consistente com a sua substituição por Br, assim como o aumento do desvio químico do sinal do próton H4, consistente com a maior polarização da ligação C=C do carbonilo  $\alpha,\beta$  insaturado. Os restantes sinais permaneceram relativamente iguais, à exceção do sinal de um dos prótons do anel

aromático (H5/H8), cujo desvio químico mudou para campo mais alto (de 6,86 para 6,81 ppm), encontrando-se agora sobreposto com o outro sinal do anel.

Tal como referido anteriormente na reação de bromação de **2b** ocorreu a formação do composto esperado **3b** assim como do produto de dibromação **3c** (Figura 9).

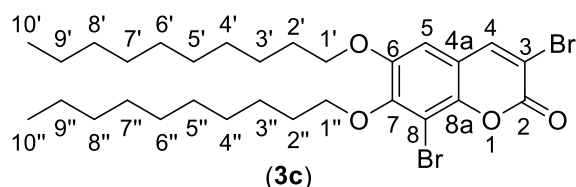


Figura 9 – Possível estrutura do composto (3c).

A diferença mais notável no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto (**3c**) em comparação com o do composto (**3b**) é a ausência de um dos sinais correspondentes aos prótons do anel aromático, o que implica que este foi substituído. Adicionalmente, verifica-se o aumento da desblindagem do sinal do próton H4, consistente com o aumento do caráter eletro-atrator do anel aromático.

Uma vez que é impossível descobrir qual das posições aromáticas foi bromada a partir do espectro  $^1\text{H}$ -RMN, foram feitos os espectros 2D de HSQC e HMBC do composto. No HSQC é possível averiguar que o sinal do carbono C4 a 144,11 ppm e, com esta informação, podemos verificar no HMBC (Figura 10) o acoplamento a longa distância entre este mesmo sinal e o sinal do próton aromático, confirmando assim que se trata da posição 5. A bromação na posição 8 está de acordo com o esperado, uma vez que esta posição está ativada por dois substituintes de oxigénio em ambas posições *orto*.

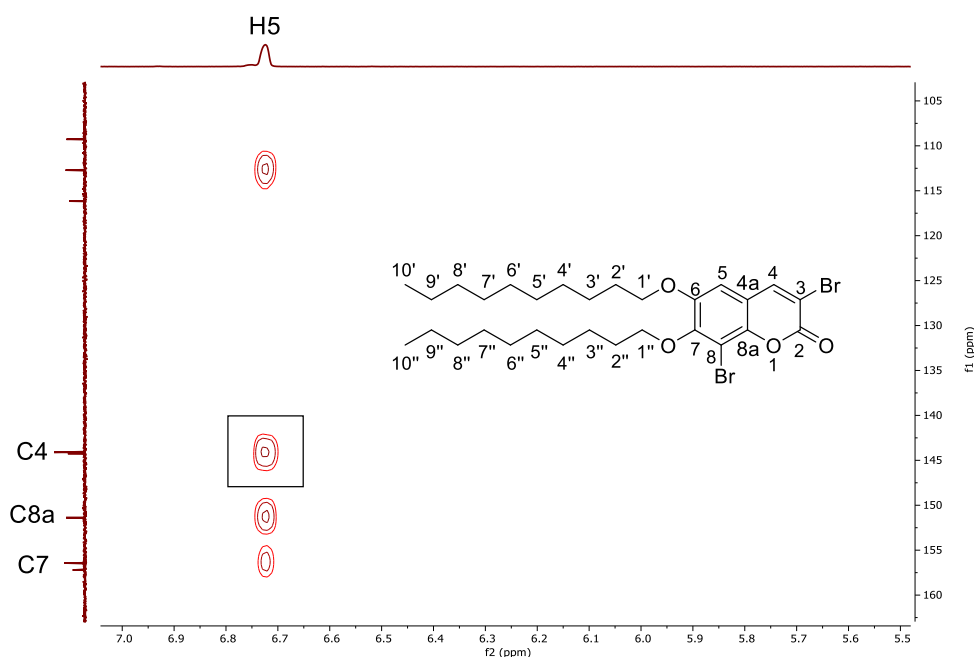
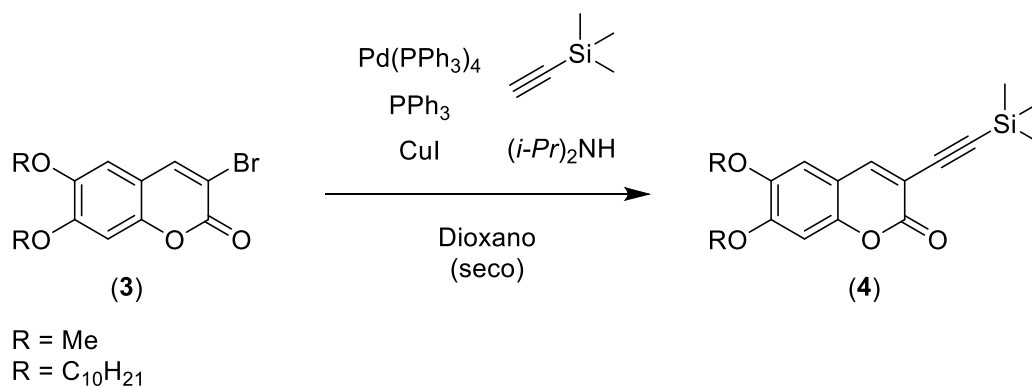


Figura 10 - Expansão do espectro de HMBC do composto (3b).

Adicionalmente, foi feita uma análise de GC-MS (Anexo 9) onde se observam os picos do íão molecular e os seus equivalentes isotópicos ( $m/z$  614,3, 616,3 e 618,3  $[M]^+$ ), numa razão de abundâncias de cerca de 1:2:1, características de moléculas que possuem dois bromos. Verifica-se também a presença do conjunto de picos correspondente à perda de  $C_{10}H_{18}$  ( $m/z$  474,1, 476,1 e 478,1  $[M-C_{10}H_{18}]^+$ ), assim como os picos correspondentes à perda de duas unidades de  $C_{10}H_{19}$  ( $m/z$  333,9, 335,9 e 337,9  $[M-C_{20}H_{38}]^+$ ).

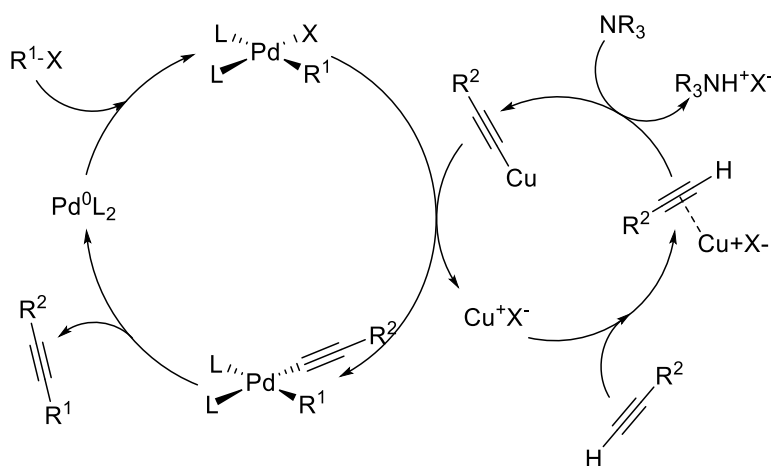
### 2.2.3 Síntese de 6,7-dimetoxi-3-((trimetilsilil)etnil)cumarina (**4a**) e de 6,7-dideciloxi-3-((trimetilsilil)etnil)cumarina (**4b**)

A reação seguinte consistiu no acoplamento de Sonogashira com o etniltrimetilsilano. Partindo dos compostos bromados (**3a**) e (**3b**) foram preparadas as correspondentes 3-((trimetilsilil)etnil)cumarinas (**4a**) e (**4b**) (Esquema 7).



Esquema 7 - Esquema reacional da síntese da 6,7-dialcoxi-3-((trimetilsilil)etnil)cumarina (**4**)

O mecanismo geralmente aceite<sup>[42]</sup> para este tipo de acoplamento baseia-se em dois ciclos distintos, um para o paládio e outro para o cobre, como representado no Esquema 8:



Esquema 8 - Mecanismo do acoplamento de Sonogashira.

O primeiro passo, como em várias outras reações catalisadas por Pd(0), consiste na adição oxidativa de R<sup>1</sup>-X (R<sup>1</sup> = aril, heteroaril, vinil, etc; X = Cl, Br, I, OTf) ao catalisador de paládio, sendo esta mais favorável se a densidade eletrónica da ligação for reduzida pela presença de grupos eletro-atratores. A reação seguinte consiste na transmetalização do acetileno de cobre, que por sua vez foi formado através da desprotonação do protão acetilénico auxiliada pela complexação do cobre à ligação tripla. Finalmente, formado o complexo com os substituintes na posição *cis*, dá-se a eliminação redutiva que forma o composto desejado e regenera o Pd(0). No entanto, existem vários pontos de debate em relação ao mecanismo exato, tal como a natureza exata das espécies cataliticamente ativas ou outros intermediários. Em particular, estudos recentes indicam a possibilidade do envolvimento de complexos aniónicos de paládio<sup>[43]</sup> e de cobre<sup>[44]</sup> nos passos cruciais de adição oxidativa e transmetalização, respetivamente.

Nesta reação foi usado Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como fonte de Pd(0), CuI como fonte de Cu(I) e (*i*-Pr)<sub>2</sub>NH como base. Adicionalmente, é também adicionada uma pequena quantidade de PPh<sub>3</sub> de modo a reduzir Pd(II) indesejado que se possa formar durante a reação. A utilização de etiniltrimetilsilano, embora adicione um passo de desproteção à síntese, é preferível em lugar do acetileno devido à facilidade de manuseio e maior segurança, uma vez que trata de um líquido à temperatura ambiente e não de um gás inflamável.

Enquanto que é possível realizar a reação em balão de fundo redondo, a utilização de tubo selado permite obter o produto sob condições de temperatura mais suaves (refluxo em dioxano vs. 45°C) no mesmo tempo de reação, possivelmente devido à maior pressão associada à utilização deste tipo de montagens.

Com este método de execução simples sintetizou-se o composto (**4a**), e embora seja necessária a purificação por coluna cromatográfica, esta é relativamente simples e permite isolar o composto com um rendimento de 93%.

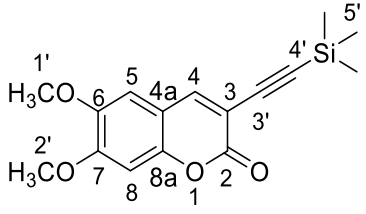
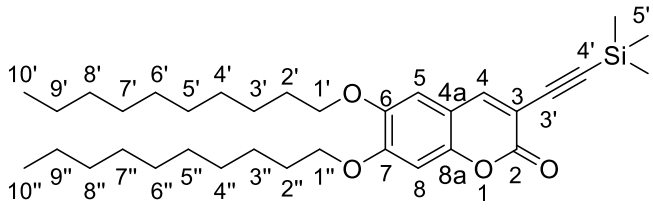
A síntese do composto (**4b**) também foi bem-sucedida, embora com um rendimento inferior de 61,5%. Uma possível justificação para este valor inferior poderá ser o maior impedimento estereoquímico associado aos grupos decilo, em comparação com os grupos metilo, ou então a menor polaridade deste composto devido a estes substituintes, o que poderá levar a uma menor solubilidade no solvente da reação.

No espetro de <sup>1</sup>H-RMN do composto (**4a**) (Tabela 5 e Figura 12) observa-se o aparecimento do enorme singuleto a 0,26 ppm com integral de 9 indicativo dos protões do grupo trimetilsililo. Este desvio químico tão baixo deve-se à grande densidade eletrónica do grupo trimetilsilil e à menor eletronegatividade do silício em comparação com carbono. Mais uma vez verifica-se o desvio do sinal do protão da posição 4 de 8,00 ppm para 7,83 ppm, resultante da substituição do brometo pelo etiniltrimetilsililo, menos eletronegativo. Finalmente, observa-se também a presença dos sinais correspondentes a H1', H2', H5 e H8 com ligeiras alterações de desvio químico.

Adicionalmente, foi também feito o espetro de <sup>13</sup>C-RMN (Anexo 11), no qual se verifica a presença muito evidente do sinal a -0,08 ppm correspondente aos grupos metilo do trimetilsililo, assim como dois sinais a 56,6 e 56,5 ppm, correspondentes aos grupos

metilo nas posições 1' e 2'. É também possível verificar um sinal a 160,0 ppm característico do carbonilo das cumarinas e dois sinais a 153,6 e 149,8 ppm, pertencentes aos carbonos C7 e C8a, respetivamente, uma vez que ambos se encontram ligados a oxigénios e, no caso do C7, na posição *para* em relação à ligação C=C da lactona  $\alpha,\beta$ -insaturada. Finalmente, observam-se dois sinais a 144,8 e 146,1 que irão corresponder aos carbonos C4 e C6, três sinais entre 111,5 e 107,7 ppm, correspondentes aos carbonos C3/C4a/C5 e mais três sinais entre 101,0 e 98,7 ppm, correspondentes aos carbonos C3'/C4'/C8.

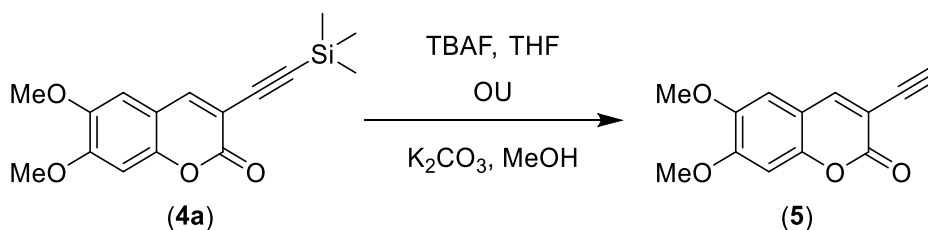
Tabela 5 - Caracterização do composto (4a);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Composto	$^1\text{H}$ -RMN
 <p>(4a)</p>	7,83 (s, 1H, H4), 6,82 (s, 1H, H5), 6,80 (s, 1H, H8), 3,95 (s, 3H, H2'), 3,91 (s, 3H, H1'), 0,26 (s, 9H, H5').
 <p>(4b)</p>	7,82 (s, 1H, H4), 6,82 (s, 1H, H5/H8), 6,81 (s, 1H, H5/H8), 4,06 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, H1'/H1''), 4,01 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, H1'/H1''), 1,86 (m, 5H, H2'/H2''), 1,54 - 1,44 (m, 6H, H3'-9'/H3''-H9''), 1,42 - 1,25 (m, 27H, H3'-9'/H3''-H9''), 0,91 (m, 7H, H10'/H10''), 0,29 (s, 9H, H5').

Tal como no espetro do composto (4a), o aparecimento do sinal com integral de 9 a 0,29 ppm no espetro de protão do composto (4b) (Anexo 12), característico do grupo trimetilsililo, confirma o sucesso da reação. Observa-se também a alteração dos desvios dos restantes sinais da molécula, em particular do protão H4 (7,97 ppm para 7,82 ppm), devido à sua maior proximidade ao grupo introduzido.

#### 2.2.4 Síntese da 6,7-dimetoxi-3-etinilcumarina (5)

A reação de desproteção do composto (4a) provou ser consideravelmente mais problemática do que reações anteriores, portanto foram utilizadas duas abordagens diferentes (Esquema 9).



Esquema 9 - Esquema reacional da síntese da 6,7-dimetoxi-3-etinilcumarina (5).

A abordagem inicial consistia em utilizar TBAF, uma fonte de íões  $\text{F}^-$  muito frequentemente usada neste tipo de reações de desproteção, em THF seco. Este método, embora permitisse obter o composto pretendido, resultava em rendimentos isolados muito baixos e a presença de um produto secundário com uma cor amarela intensa a baixo  $R_f$ , que embora tenha sido isolado, a sua baixa solubilidade na maioria dos solventes comuns tornou difícil a elucidação da sua estrutura.

Em relação à identidade do produto secundário formado, a conhecida reatividade das 3-vinilcumarinas como dieno e dienófilo demonstrada por Minami *et al.*<sup>[45]</sup> levou a considerar a possibilidade da cicloadição [4+2] de duas unidades de etinilcumarina (5), como exemplificado na Figura 11:

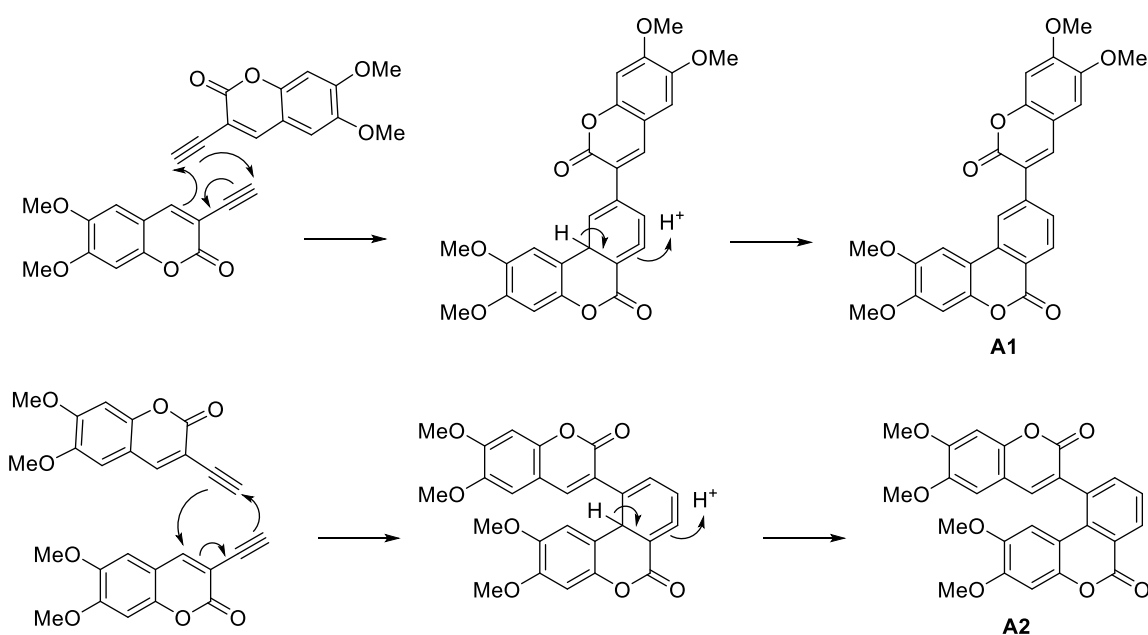


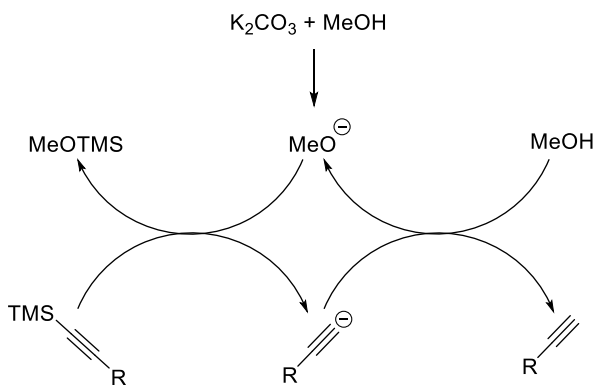
Figura 11 - Possíveis estruturas dos regioisómeros A1 e A2 do produto secundário formado na reação de desproteção do composto (4a).

Embora não se tratem de 3-vinilcumarinas, reações de Diels-Alder em que pelo menos uma das ligações duplas é substituída por um alcino, também conhecidas como dehidro Diels-Alder (DDA),<sup>[46]</sup> já são conhecidas há quase 110 anos.<sup>[47]</sup> O caso particular da reação de um vinilacetileno com um alcino denomina-se uma tetraedidro Diels-Alder (TDDA), uma vez que possui menos dois pares de hidrogénio que uma Diels-Alder habitual. Como

consequência do alcino presente no dieno, estas formam um aleno cíclico altamente instável que reage novamente, geralmente através de migrações de hidreto. Adicionalmente, estas reações geralmente não apresentam um mecanismo concertado, o que implica que, ao contrário das Diels-Alder normais, estas não são proibidas fotoquimicamente<sup>[48]</sup> segundo as regras de Woodward-Hoffman.

Considerando esta possível sensibilidade à luz, eliminou-se o passo de work-up da reação, de modo a avançar para a reação seguinte o mais rapidamente possível e minimizar a formação do produto de dimerização. De modo a separar o composto pretendido do TBAF e produto de dimerização, foram testados vários métodos de purificação, tais como colunas cromatográficas e filtrações em leito seco com sílica e celite, mas em todos os casos a quantidade e pureza do produto obtido não era satisfatória, sendo que reações de Sonogashira com este produto apresentavam rendimentos muito baixos. Considerando o mau desempenho deste método, partiu-se para uma abordagem diferente.

Este segundo método baseia-se num método descrito por Limin *et al.*<sup>[49]</sup> no qual é utilizada uma quantidade catalítica de  $K_2CO_3$  em MeOH, como demonstrado no Esquema 10. Após ser formado pela desprotonação do metanol, o anião metóxido irá remover o grupo protetor através de uma reação de substituição no silício. O anião acetilénico irá então ser protonado pelo metanol, formando assim mais aniões metóxido e o composto pretendido.



Esquema 10 - Mecanismo da desproteção à base de  $K_2CO_3$  e MeOH.

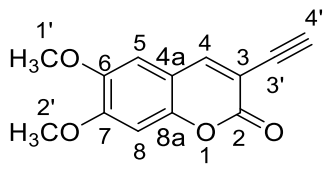
Esta reação foi feita sem work-up ou purificação, sendo apenas evaporado o solvente antes de continuar para a reação seguinte.

Com este método foi possível obter o composto (**5**) e partir para a reação de Sonogashira seguinte, obtendo-se o composto (**18**) com um rendimento após dois passos de 52%, em comparação com um rendimento máximo de 23%, também ao longo de dois passos, para a desproteção com TBAF. Esta diferença notável de rendimento poderá indicar a interferência do TBAF na reação de Sonogashira de alguma forma, mas uma vez que métodos que empregam TBAF diretamente em reações de Sonogashira sem cobre são conhecidos,<sup>[50, 51]</sup> esta teria de ser relacionada com o ciclo do cobre. A possibilidade mais provável é que o mau desempenho do primeiro passo de desproteção com TBAF

condiciona o rendimento total, resultando assim num valor inferior ao método alternativo.

O espectro  $^1\text{H}$ -RMN do composto (Figura 12) indica a formação da 3-etinilcumarina (5), como evidenciado pela ausência do sinal característicos do grupo trimetilsililo previamente observados a 0,29 ppm, assim como o aparecimento do sinal do próton acetilénico H4' a 3,33 ppm (Tabela 4 e Figura 6). Os sinais dos prótons H1' e H2' mantiveram-se iguais, enquanto que se verificou um ligeiro desvio para campo baixo dos sinais dos prótons H4 e H8, sendo que este último agora se encontra sobreposto com o sinal do próton H5.

Tabela 6 - Caracterização do composto (5);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Composto	$^1\text{H}$ -RMN
 <p>(5)</p>	7.86 (s, 1H, H4), 6.82 (s, 2H, H5/H8), 3.95 (s, 3H, H2'), 3.91 (s, 3H, H1'), 3.33 (s, 1H, 4').

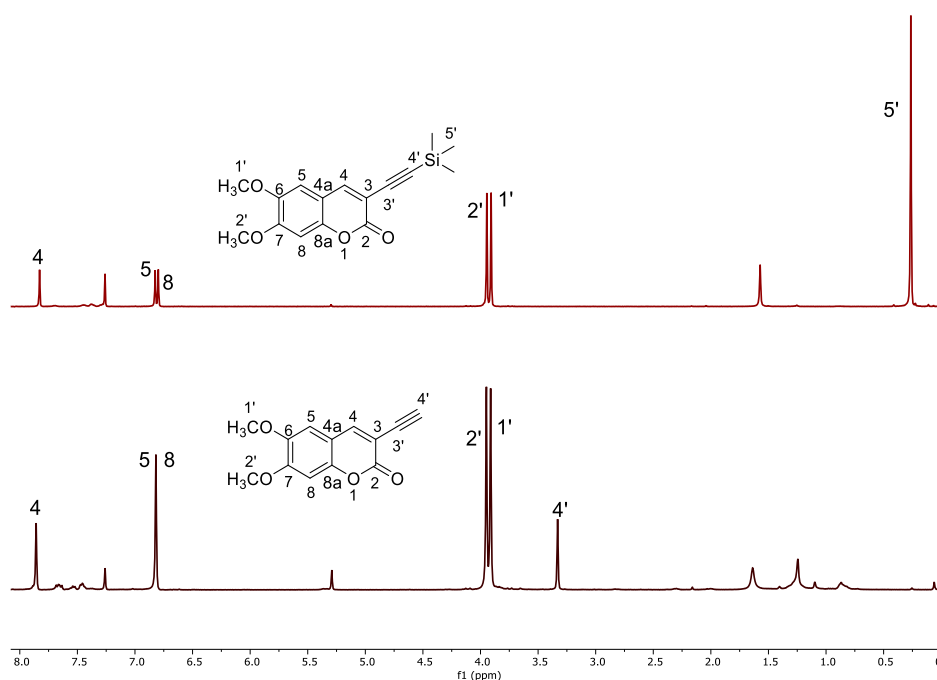


Figura 12 - Comparação entre os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN dos compostos (3) e (4).

Ao prosseguir da reação de desproteção para a reação de Sonogashira seguinte sem purificação, o composto secundário previamente observado vai estar presente e, consequentemente, foi possível isolá-lo durante uma purificação posterior e obter o seu espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 13) e espectro de massa (Anexo 15). No entanto, embora tenha sido possível isolá-lo, a remoção total deste composto não foi possível até ao último passo da síntese.



O espectro de  $^1\text{H}$  RMN assemelhava-se ao do composto 5, exceto na ausência do sinal do protão H4'. A presença dos sinais dos protões H4, H5, H8, H1' e H2', embora com baixa intensidade devido à grande insolubilidade deste composto, parece confirmar que a estrutura obtida se trata do produto de homoacoplamento da 6,7-dimetoxi-3-etinilcumarina. Este facto é apoiado pela presença de um pico com  $m/z = 481$  no espectro de massa, que pode corresponder à massa deste composto (458 g/mol) juntamente com um ião de sódio (23 g/mol)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ . Estes dois espectros eliminam também a possibilidade de se tratar de um produto de Diels-Alder entre duas moléculas de etinilcumarina (5).

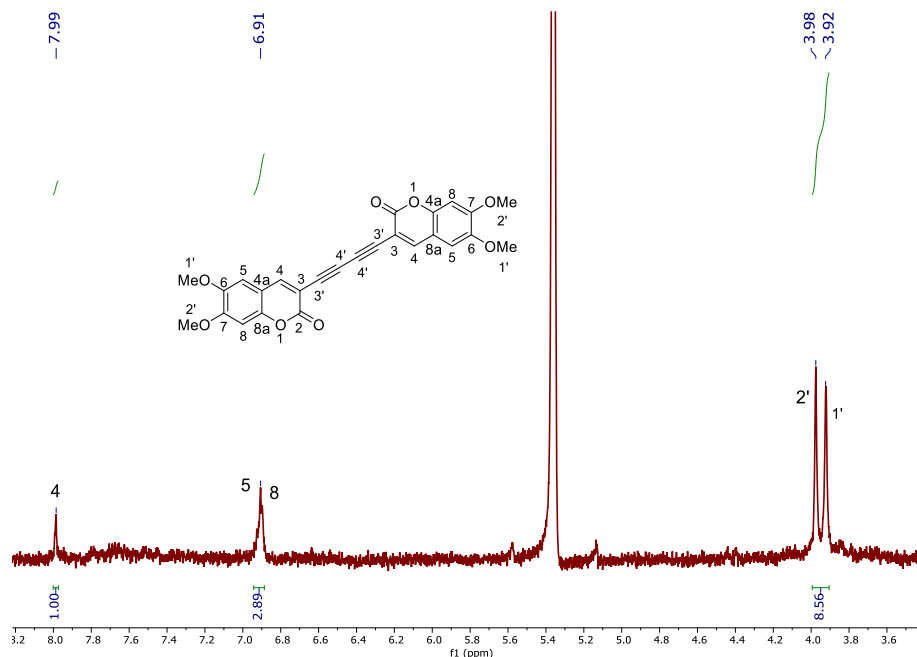


Figura 13 - Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do produto secundário da reação de desproteção.

Reações de homoacoplamento acetilénico são bem conhecidas, em particular a reação de Glaser,<sup>[52]</sup> em que ocorre a dimerização oxidativa de alcinos terminais com cobre e um oxidante, sendo um exemplo relevante o acoplamento da 3-etinilcumarina com  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{O}_2$  em piridina reportado por El-Deen.<sup>[53]</sup> Embora seja invulgar que este produto se tenha formado nas condições da reação de desililação, é possível que alguma quantidade de cobre tenha permanecido da reação de Sonogashira anterior.

### 2.3 Síntese de aldeídos

Como previamente mencionado, foram explorados vários núcleos conjugados como ponte  $\pi$ . De modo a introduzir estas estruturas na etinilcumarina e, posteriormente, introduzir o grupo cianoacrílico, são necessárias moléculas com grupos brometo e aldeído, respetivamente. Enquanto que estes compostos estão disponíveis comercialmente no caso dos grupos tiofeno e 2,2'-bitiofeno, sob a forma do 5-bromotiofeno-2-carboxaldeído e o 5'-bromo-[2,2'-bitiofeno]-5-carboxaldeído

respetivamente, é necessário proceder à síntese no caso dos núcleos de tieno[3,2-*b*]tiofeno, 2-decil-2H-benzo[d][1,2,3]triazole e tieno[3,4-*b*]tiofeno (Figura 14).

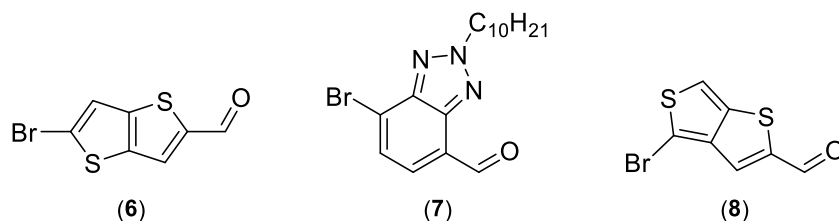
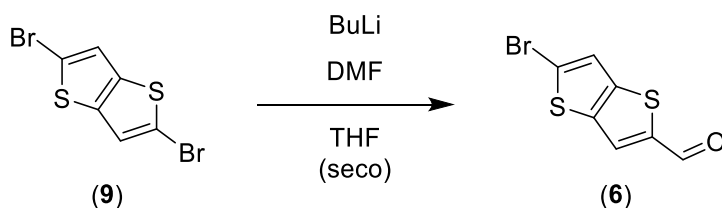


Figura 14 - Estruturas dos compostos 5-bromotieno-[3,2-*b*]-tiofeno-2-carboxaldeído (6), 7-dibromo-2-decil-2H-benzo[d][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído (7) e 4-bromotieno[3,4-*b*]tiofeno-2-carboxaldeído (8).

### 2.3.1 Síntese do 5-bromotieno-[3,2-*b*]-tiofeno-2-carboxaldeído (6)

Partindo do 2,5-dibromotieno[3,2-*b*]tiofeno (9), basta introduzir o grupo aldeído para obter o composto pretendido, que foi atingido através da formação *in situ* do organolítio correspondente com *n*-BuLi e a sua reação imediata com N,N-dimetilformamida (Esquema 11).



Esquema 11 - Esquema reacional da síntese do 5-bromotieno-[3,2-*b*]-tiofen-2-carboxaldeído (6).

Devido à grande reatividade de compostos de organolítio, é necessário a utilização de condições estritamente anidras, assim como temperaturas extremamente baixas (-78°C). Este segundo ponto é também importante devida à conhecida tendência destes compostos para participarem em equilíbrios reacionais complexos<sup>[54]</sup> que envolvem múltiplas desprotonações e trocas haleto-metal, levando à formação de produtos secundários indesejados se as condições da reação não forem devidamente controladas.

Tabela 7 - Caracterização do composto (6); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

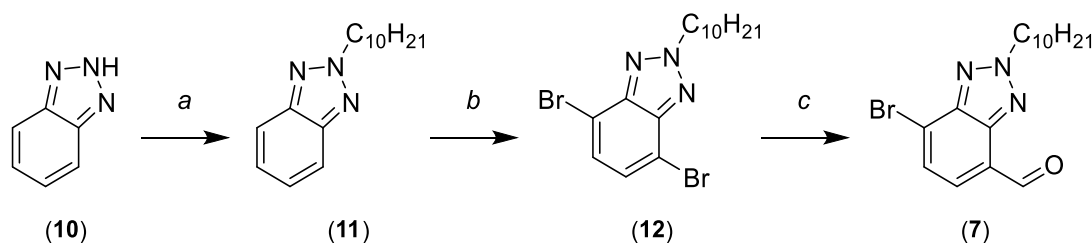
Composto	<sup>1</sup> H-RMN
 (6)	9,96 (s, 1H, H1'), 7,84 (s, 1H, H3/H4), 7,35 (s, 1H, H3/H4).

A reação permitiu a síntese do composto (**6**) com um rendimento de 64%, que é um resultado relativamente bom considerando a grande sensibilidade do intermediário organometálico. A formação do composto foi confirmada por  $^1\text{H}$ -RMN (Anexo 16), onde se verifica um sinal a 9,96 ppm, característico do aldeído, assim como a presença dos restantes prótons do esqueleto de tieno[3,2-*b*]tiofeno a 7,84 e 7,35 ppm (H3/H4). Esta caracterização está de acordo com os dados da literatura.<sup>[55]</sup>

Adicionalmente, foi feita a análise por GC-MS (Anexo 17), na qual foi possível verificar a presença do ião molecular e do seu equivalente isotópico ( $m/z$  245,8 e 247,8  $[\text{M}]^+$ ) no espetro de massa, assim como a presença dos picos correspondentes à perda de H e o seu isótopo ( $m/z$  244,8 e 246,8  $[\text{M-H}]^+$ ).

### 2.3.2 Síntese do 7-dibromo-2-decil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído (**7**)

A síntese do aldeído (**7**) inicia-se, como representado no Esquema 12, com a alquilação do benzotriazole (**10**) com iododecano e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , à semelhança do composto (**2b**), sendo que esta é realizada em DMF em vez de acetonitrilo. De seguida o composto (**11**) é bromado nas posições 4 e 7 através de um método descrito por Merve *et al.*<sup>[56]</sup> que utiliza HBr a 100°C, seguido de  $\text{Br}_2$  a 140°C. Finalmente, à semelhança do aldeído (**6**), é introduzido o grupo aldeído com *n*-BuLi e DMF a -78°C.



Esquema 12 - Esquema reacional da síntese do 7-dibromo-2-decil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído (**7**): a) **10** (1 eq.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3 eq.),  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{I}$  (1.2 eq.), DMF, temp. ambiente, 2h; b) i) **11** (1 eq.), HBr (7 eq.), 100°C, 1h; ii)  $\text{Br}_2$  (3 eq.), 140°C, 18h; c) **12** (1 eq.), *n*-BuLi (1.6 M, 1.1 eq.), DMF seco (1 eq.), THF seco, -78°C, 3h.

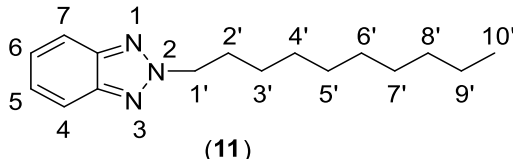
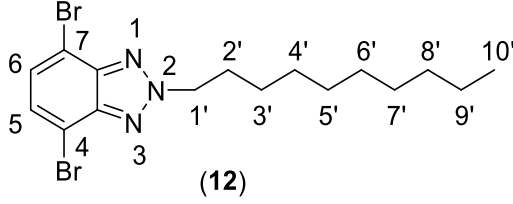
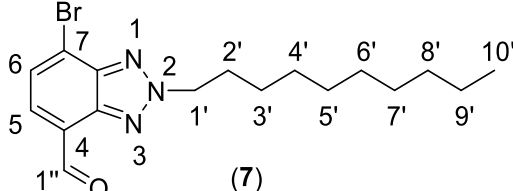
Embora a primeira reação se trate de uma simples alquilação, o facto que o benzotriazole existe num equilíbrio tautomérico entre as espécies 1*H* e 2*H* (Esquema 13), na qual a estrutura 1*H* é o tautómero dominante, implica que iremos ter a formação de dois produtos, reduzindo significativamente o rendimento da reação (40%). Adicionalmente, verificou-se também a formação do composto dialquilado, que também irá afetar o rendimento.



Comparativamente, no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN<sup>[59]</sup> do composto (**12**) verifica-se o desaparecimento esperado do sinal dos prótons H4/H7, assim como o ligeiro desvio para campo mais baixo dos sinais dos prótons H5/H6 (de 7,37 para 7,44 ppm). Os restantes sinais da cadeia alquílica permaneceram relativamente iguais, verificando-se apenas a ligeira mudança de desvio químico para campo mais alto dos sinais dos prótons H1' (4,72 para 4,77 ppm) e H3'-H9' (1,38 - 1,19 para 1,41 - 1,21 ppm). Finalmente, o sinal dos prótons H2' perde ligeiramente a sua definição, sendo mais difícil identificá-lo como tripleto.

Finalmente, para o composto (**7**), verifica-se o aparecimento do típico sinal de aldeído com um valor de desvio químico de 10,44 ppm, novamente indicativo do caráter eletro-atrator das posições 4 e 7 do anel de benzotriazole. Como consequência da introdução deste grupo, a molécula deixa de ser simétrica e, portanto, vamos ter a diferenciação dos sinais dos prótons H5 e H6 encontrando-se agora a 7,83 e 7,76 ppm. Novamente verifica-se o ligeiro aumento da desblindagem dos prótons da cadeia alquílica, com a exceção dos prótons H10', devido ao aumento do caráter eletro-atrator do composto.

Tabela 8 - Caracterização dos compostos (**10**), (**11**) e (**7**);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Composto	$^1\text{H}$ -RMN
 <p>(11)</p>	7,86 (m, 2H, H4/H7), 7,37 (m, 2H, H5/H6), 4,72 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, H1'), 2,12 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, H2'), 1,38 - 1,19 (m, 15H, H3'-H9'), 0,87 (t, $J = 6,6$ Hz, 3H, H10').
 <p>(12)</p>	7,44 (s, 2H, H5/H6), 4,77 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H, H1'), 2,19 - 2,10 (m, 2H, H2'), 1,41 - 1,21 (m, 19H, H3'-H9'), 0,87 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H, H10').
 <p>(7)</p>	10,44 (s, 1H, H1''), 7,83 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H, H5/H6), 7,76 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, H5/H6), 4,84 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, H1'), 2,17 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H, H2'), 1,42 - 1,20 (m, 20H, H3'-H9'), 0,87 (t, $J = 6,7$ Hz, 4H, H10').

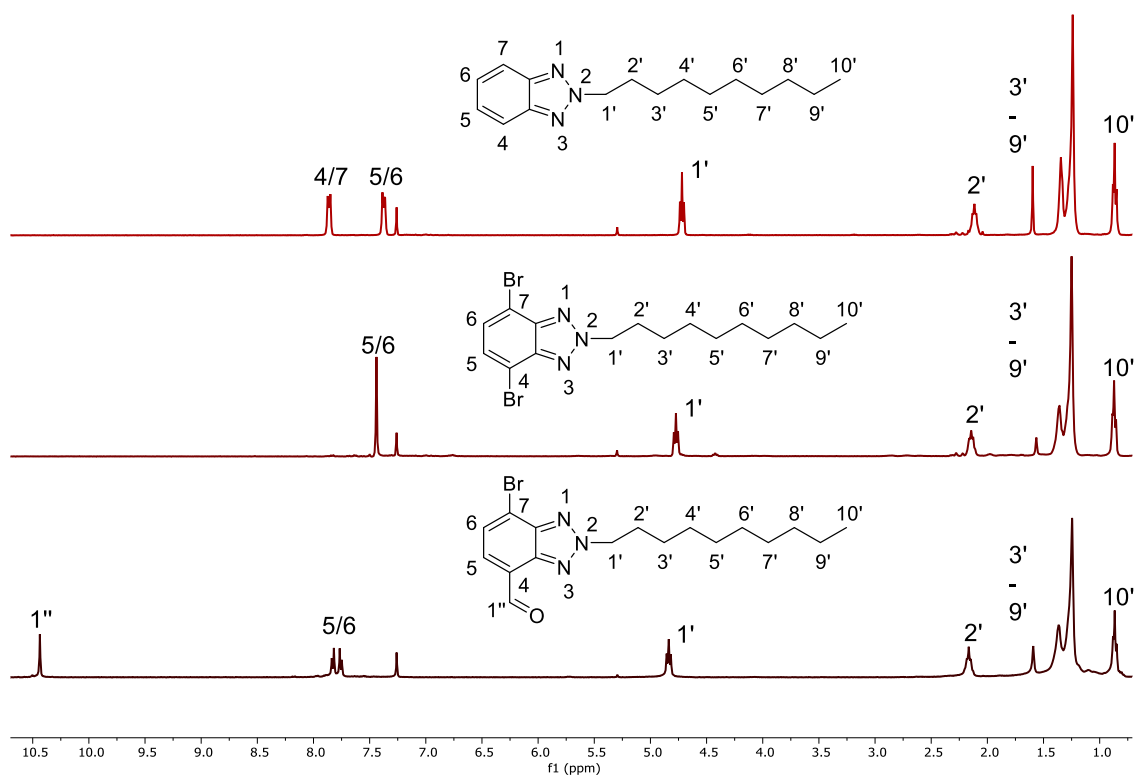
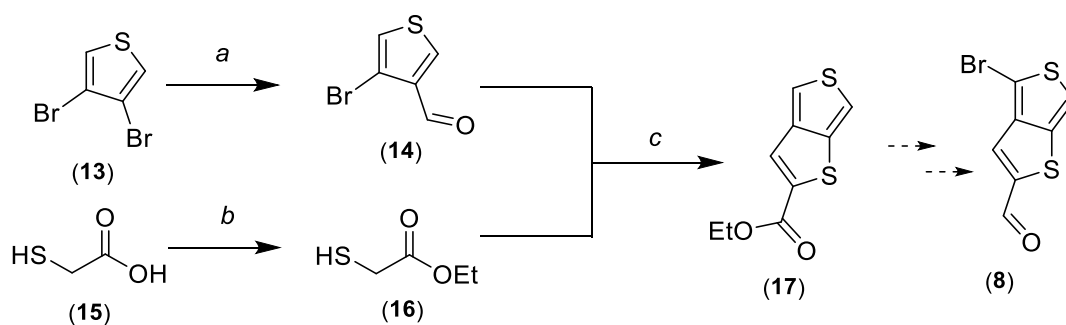


Figura 15 - Comparação entre os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN dos compostos **(11)**, **(12)** e **(7)**.

### 2.3.3 Síntese do tieno[3,4-*b*]tiofeno-2-carboxilato de etilo (**17**)

A síntese do núcleo tieno[3,4-*b*]tiofeno foi abordada como descrito por Keller *et al.*,<sup>[60]</sup> no qual se procede à condensação de 4-bromotiofeno-3-carboxaldeído (**14**) e tioglicolato de etilo (**16**) com CuO e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Estes dois intermediários por sua vez foram sintetizados através da formilação com *n*-BuLi/DMF do 3,4-dibromotiofeno (**13**) e a esterificação de Fischer do ácido tioglicólico (**15**) com TsOH e etanol (Esquema 14).

Enquanto que era pretendida a síntese do 4-bromotieno[3,4-*b*]tiofeno-2-carboxaldeído (**8**) através da redução do grupo éster do composto (**17**) a álcool, seguida da oxidação do mesmo a aldeído, o péssimo rendimento isolado na formação do tieno[3,4-*b*]tiofeno-2-carboxilato de etilo (**17**) levou a que esta síntese fosse colocada de parte até um trabalho futuro.



Esquema 14 - Esquema reacional do tieno[3,4-*b*]tiofeno-2-carboxilato de etilo (**17**): a) **12** (1 eq.), *n*-BuLi (1.6 M, 1.1 eq.), DMF seco (1 eq.), THF seco, -78°C, 3h; b.) **14** (1 eq.), TsOH (0.2 eq.), EtOH, 40h; c) **13** (1 eq.), **15** (1.1 eq.), CuO (1.14 eq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.6 eq.), DMSO, 60°C, overnight.

Embora a posição  $\beta$  do anel de tiofeno seja mais problemática numa reação de metalação,<sup>[61]</sup> devido à sua tendência de rearranjar intermolecularmente de modo a formar o isômero  $\alpha$ , a reação do 3,4-dibromotiofeno (**13**) com *n*-BuLi e DMF permitiu obter o 4-bromotiofeno-3-carboxaldeído (**14**) com um bom rendimento de 60%.

Paralelamente, é formado o éster etílico do ácido tioglicólico com etanol e ácido *p*-toluenosulfônico, sendo a mistura reacional destilada de modo a remover a água formada e deslocar o equilíbrio reacional no sentido dos produtos. Uma vez que também se remove etanol no processo de destilação, este é adicionado periodicamente, o que também vai favorecer a maior formação dos produtos.

Obtidos os dois fragmentos necessários, procedeu-se à condensação dos mesmos com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e CuO catalítico em DMSO, como descrito por Keller *et al.*<sup>[60]</sup> No entanto, todas as tentativas de sintetizar o produto que empregavam as pequenas quantidades de CuO descritas na literatura foram mal sucedidas, apenas se verificando a formação de alguma quantidade do produto quando se usavam 0.3 equivalentes e, mesmo com mais de 1 equivalente e nova adição de éster (**16**), nunca se verificou o consumo total do aldeído (**14**). Uma justificação plausível é o facto que o CuO utilizado no método descrito se trata de “nanopowder” com tamanho de partícula inferior a 50 nm, enquanto que o reagente utilizado neste trabalho é “general use grade” e, portanto, pode não possuir a área de superfície necessária para completar a reação.

Além do problema do material de partida não ser totalmente consumido, a semelhança de polaridade entre este e o composto (**17**) tornou a purificação bastante ineficiente. De um total de 20,9 mg (18,6%) sintetizados, calculado através do espectro de <sup>1</sup>H-RMN, apenas 8,6 mg foram isolados puros (7,7%).

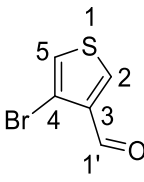
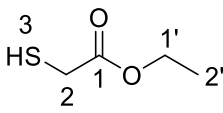
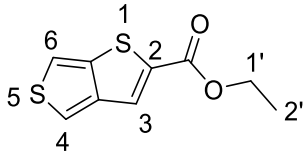
Analisando o espectro de <sup>1</sup>H-RMN<sup>[60, 62]</sup> do composto (**14**) (Tabela 9 e Figura 16), é possível verificar o sinal com integral 1 a 9,95 ppm característico do aldeído (H1'), assim como dois sinais aromáticos a 8,16 e 736 ppm, pertencentes aos prótons H2/H5, tal como se verifica na literatura.

Em relação ao espectro de <sup>1</sup>H-RMN<sup>[63]</sup> do éster (**16**), é imediatamente aparente a presença do quadrupeto de integral dois a 4,19 ppm e o triplete com integral três a 1,28

ppm, sinais típicos do grupo etilo (H1' e H2', respectivamente). Verifica-se também o sinal da posição H2 sob a forma de um duplete com integral de dois a 3,25 ppm, assim como um triplete com integral de um a 1,99 ppm, pertencente ao grupo tiol (H3).

No espectro de  $^1\text{H}$ -RMN<sup>[60, 62]</sup> do composto **(17)** confirma-se novamente a presença do grupo etilo através dos sinais dos prótons H1' e H2' a 4,38 e 1,39 ppm, respectivamente. Adicionalmente, verifica-se um singlete a 7,70 ppm e dois dupletos a 7,59 e 7,28 ppm, indicativos dos prótons aromáticos H3, H4 e H6.

Tabela 9 - Caracterização dos compostos **(14)**, **(16)** e **(17)**;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Composto	$^1\text{H}$ -RMN
 <p><b>(14)</b></p>	9,95 (s, 1H, H1'), 8,16 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H, H2/H5), 7,36 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H, H2/H5).
 <p><b>(16)</b></p>	4,19 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H, H1'), 3,25 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H2), 1,99 (t, $J = 8,2$ Hz, 1H, H3), 1,28 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H, H2').
 <p><b>(17)</b></p>	7,70 (s, 1H, H3/H4/H6), 7,59 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H, H3/H4/H6), 7,28 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H, H3/H4/H6), 4,38 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H, H1'), 1,39 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H, H2').



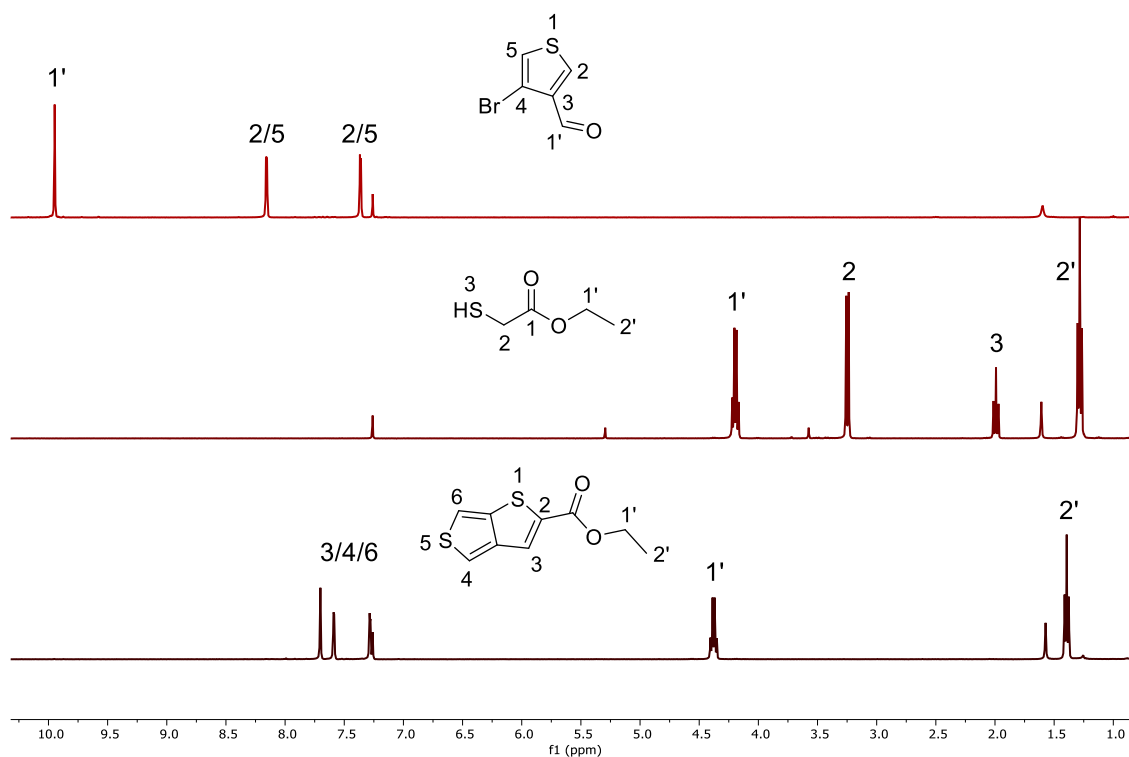
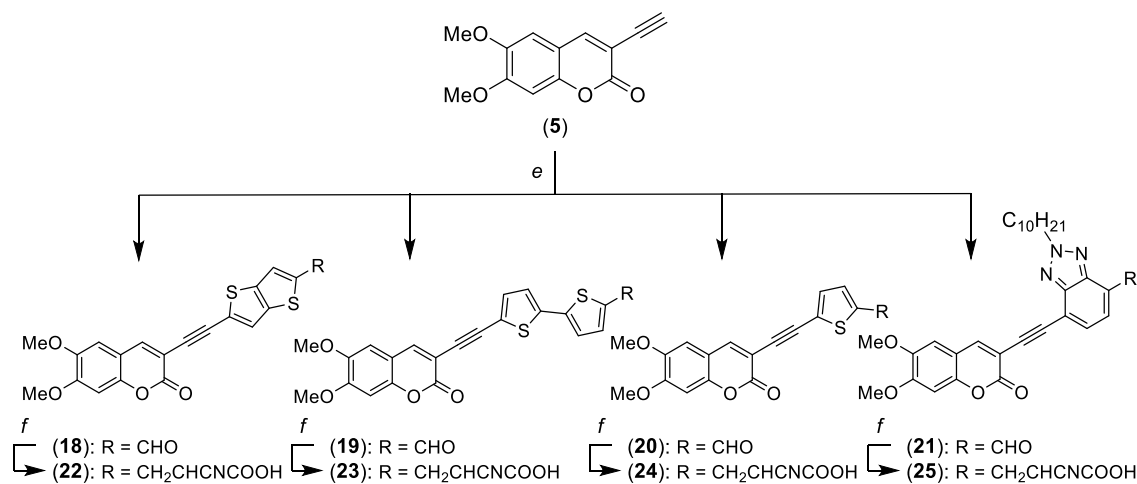


Figura 16 - Comparação entre os espectros de <sup>1</sup>H-RMN dos compostos (14), (16) e (17).

## 2.4 Síntese dos corantes finais

A fase final da síntese dos corantes consiste no acoplamento de Sonogashira da 3-etinilcumarina (**5**) com os aldeídos (**6**) e (**7**) cuja síntese foi abordada na seção 2.3, e os comerciais 5-bromotiofeno-2-carboxaldeído e o 5'-bromo-[2,2'-bitiofeno]-5-carboxaldeído. De seguida introduz-se o grupo cianoacrílico através de uma condensação de Knoevenagel dos aldeídos formados na reação anterior com ácido cianoacético, auxiliada por piperidina (Esquema 15).



Esquema 15 - e) **5** (1 eq.), aldeído (1 eq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.15 eq.), PPh<sub>3</sub> (0.06 eq.), CuI (0.12 eq.), (i-Pr)<sub>2</sub>NH (2 eq.), dioxano seco, tubo selado sob N<sub>2</sub>, 40-45°C, overnight; f) **18/19/20/21** (1 eq.), ácido cianoacético (3 eq.), piperidina seca (2.7 eq.), acetonitrilo seco, refluxo, overnight.

### 2.4.1 Síntese dos aldeídos acoplados

O acoplamento de Sonogashira entre os fragmentos foi feito sob as condições previamente utilizadas para a introdução do grupo etiniltrimetilsililo, que permitiu a formação de aldeídos com rendimentos de 27% - 52%. Em todos os casos, os compostos formados apresentavam uma cor amarela intensa e uma fluorescência sob a lâmpada de 336 nm consideravelmente mais intensa que os materiais de partida.

Um fator problemático associado a esta reação é a purificação por cromatografia, uma vez que se verificou que todos os aldeídos sintetizados apenas apresentavam uma solubilidade limitada em diclorometano, sendo insolúveis noutros solventes orgânicos comuns. Esta baixa solubilidade implica que apenas se podem usar eluentes à base de DCM, uma vez que outras combinações irão resultar na retenção do composto na sílica e tornar a sua recuperação extremamente demorada.

Para o <sup>1</sup>H-RMN do composto **(18)** (Tabela 10 e Anexo 24), é possível observar os típicos sinais do núcleo de 6,7-dimetoxicumarina a 7,92 ppm para o protão da posição β da lactona α,β insaturada (H4), 6,87 e 6,86 ppm para os protões do anel aromático (H5/H8) e a 3,98 e 3,94 ppm para os protões dos grupos metilo (H1'/H2'). Confirma-se também a introdução do núcleo de tieno[3,2-*b*]tiofeno-2-carboxaldeído através da presença do sinal característico do aldeído a 9,99 ppm (H7'), assim como os sinais do sistema heterocíclico a 7,89 e 7,54 ppm (H5'/H6').

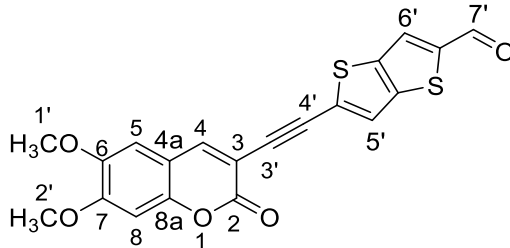
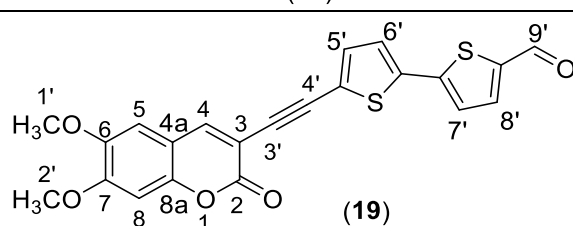
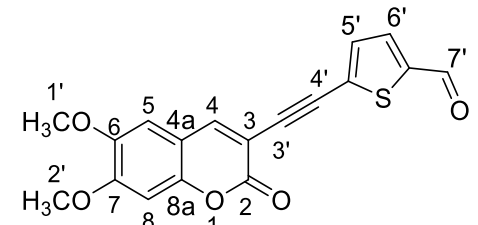
De forma semelhante, no espectro do composto **(19)** (Anexo 25) verifica-se novamente a presença dos mesmos sinais da cumarina, com apenas ligeiras diferenças de desvio químico. No caso dos protões das posições H4, H1', H2' e um dos protões aromáticos H5/H8 temos valores ligeiramente mais baixos de 7,89, 3,92, 3,87 e 6,85 ppm. O restante sinal do anel aromático apresenta o mesmo valor de 6,87 ppm. Quanto ao grupo 2,2'-bitiofeno acoplado, observa-se a presença do sinal do aldeído a 9,87 ppm (H9'), um dos

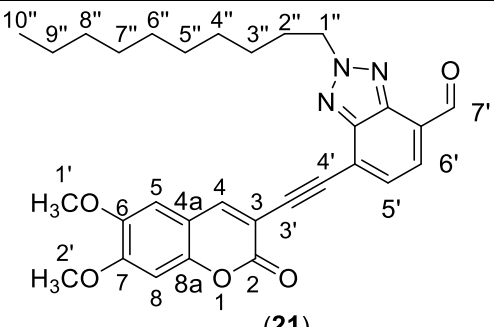
sinais dos prótons dos tiofenos a 7,70 ppm e os restantes sobrepostos num sinal com integral de 3 a 7,30 ppm (H5'/H6'/H7'/H8').

No caso do composto **(20)** (Anexo 26) observa-se o ligeiro desvio para campo mais baixo dos sinais típicos da cumarina em comparação com o composto **(19)**. Tal como nos dois compostos anteriores é possível verificar a presença do sinal do aldeído (H7'), neste caso também a 9,87 ppm. Finalmente, verificam-se os dois sinais distintos dos prótons H5' e H6' a 7,41 e 7,71 ppm, ao contrário do composto **(19)**, no qual três destes prótons apresentavam sinais idênticos.

O composto **(21)** (Anexo 27), tal como esperado, destaca-se em relação aos restantes aldeídos devido à presença do benzotriazole alquilado em lugar de um derivado de tiofeno. Como tal, no espetro de  $^1\text{H}$ -RMN estão presentes estes mesmos sinais, embora com desvios químicos mais altos em comparação com o composto **(7)**, devido à maior deslocalização do sistema  $\pi$ . Enquanto que se verifica apenas um ligeiro desvio nos sinais da cadeia alquílica, nos prótons H5'/H6' a diferença é muito mais acentuada (de 7,83/7,76 ppm a 7,99/7,81 ppm), possivelmente devido ao envolvimento direto destes no sistema conjugado. Os sinais típicos da 6,7-dimetoxicumarina apresentam também valores de desvio químico consideravelmente mais altos que os compostos **(18)**, **(19)** e **(20)**, devido à maior eletronegatividade<sup>[57, 58]</sup> do anel de benzotriazole mencionada na seção 2.3.2.

Tabela 10 - Caracterização dos compostos **(18)**, **(19)**, **(20)** e **(21)**;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Composto	$^1\text{H}$ -RMN
 <p style="text-align: center;"><b>(18)</b></p>	9,99 (s, 1H, H7'), 7,92 (s, 1H, H4), 7,89 (s, 1H, H5'/H6'), 7,54 (s, 1H, H5'/H6'), 6,87 (s, 1H, H5/H8), 6,86 (s, 1H, H5/H8), 3,98 (s, 3H, H1'/H2'), 3,94 (s, 3H, H1'/H2').
 <p style="text-align: center;"><b>(19)</b></p>	9,85 (s, 1H, H9'), 7,89 (s, 1H, H4), 7,71 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H5'/H6'/H7'/H8'), 7,30 (s, 3H, H5'/H6'/H7'/H8'), 6,87 (s, 1H, H5/H8), 6,85 (s, 1H, H5/H8), 3,92 (s, 7H, H1'/H2'), 3,87 (s, 7H, H1'/H2').
 <p style="text-align: center;"><b>(20)</b></p>	9,87 (s, 1H, H7'), 7,95 (s, 1H, H4), 7,71 (d, $J = 3,8$ Hz, 1H, H5'/H6'), 7,41 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H, H5'/H6'), 6,89 (s, 1H, H5/H8), 6,87 (s, 1H, H5/H8), 3,94 (s, 3H, H1'/H2'), 3,89 (s, 3H, H1'/H2').

 <p style="text-align: center;">(21)</p>	<p>10,50 (s, 1H, H7'), 8,11 (s, 1H, H4), 7,99 (d, <math>J = 7,3</math> Hz, 1H, H5'/H6'), 7,81 (d, <math>J = 7,5</math> Hz, 1H, H5'/H6'), 6,96 (s, 1H, H5/H8), 6,93 (s, 1H, H5/H8), 4,90 (t, <math>J = 7,4</math> Hz, 2H, H1''), 3,99 (s, 3H, H1'/H2'), 3,94 (s, 3H, H1'/H2'), 2,26 - 2,18 (m, 2H, H2''), 1,43 - 1,30 (m, 15H, H3''-H9''), 0,90 (t, <math>J = 6,4</math> Hz, 3H, H10'').</p>
---	---

## 2.4.2 Síntese dos cromóforos finais

A reação final da síntese dos cromóforos consiste na condensação de Knoevenagel auxiliada por piperidina entre os aldeídos formados na reação anterior e ácido cianoacético.

Esta reação consiste numa modificação da bem-conhecida condensação aldólica, na qual o composto nucleofílico que irá ser desprotonado possui dois grupos eletroatratores, de modo a tornar possível a utilização de um base mais suave e, consequentemente, impedir a possível autocondensação do carbonilo. No entanto, a piperidina, ou outras aminas secundárias, desempenham um outro papel na reação. Enquanto que geralmente se acreditava que este consistia na ativação do carbonilo ao formar o ião imínio (base de Schiff), tornando-o mais eletrofílico, um estudo recente por Dalessandro *et al.*<sup>[64]</sup> parece indicar que a verdadeira contribuição das aminas secundárias é facilitar o passo de eliminação que leva à formação da ligação C=C.

Uma vez introduzido o grupo cianoacrílico, os compostos tornam-se ainda mais insolúveis que os aldeídos correspondentes, o que dificulta severamente a obtenção dos seus espetros de RMN, sendo no caso dos compostos (23) e (25) necessário utilizar DMF- $d^6$ , e impossibilita a sua purificação por coluna cromatográfica. Como consequência, são necessários vários passos de lavagem de modo a retirar compostos indesejados, seguidos de centrifugação do sobrenadante, para recuperar corante que possa ser arrastado no processo. Adicionalmente, uma vez que a molécula possui um grupo carboxilato e não é feito *work-up*, é necessário acidificar e realizar novos passos de lavagem com água, de modo a obter o composto na forma protonada e livre de contra-íões, tal como o catião piperidínio, que possam inflacionar a massa. A combinação destes diversos passos de purificação e dificuldade de manuseio do composto levam a um decréscimo do rendimento isolado, obtendo-se um valor máximo de 52,7%, para o composto (24).

No espetro de  $^1\text{H}$ -RMN do composto (22) (Tabela 11 e Anexo 28) é possível verificar a ausência do sinal do aldeído, indicativo do sucesso da reação, assim como dois singletos a 8,37 e 8,28 ppm, muito provavelmente pertencentes aos prótons H4/H7'. Observa-se também a presença de dois singletos a 8,09 e 7,89 ppm, indicativos dos

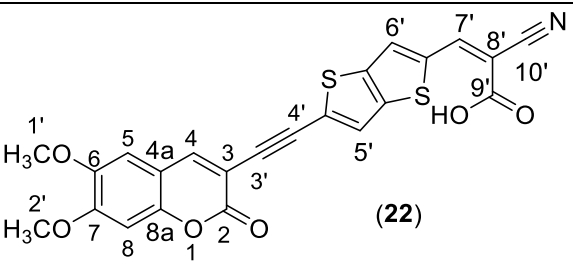
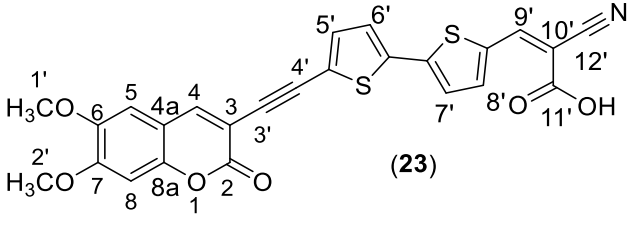
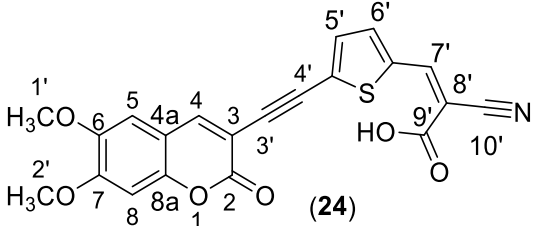
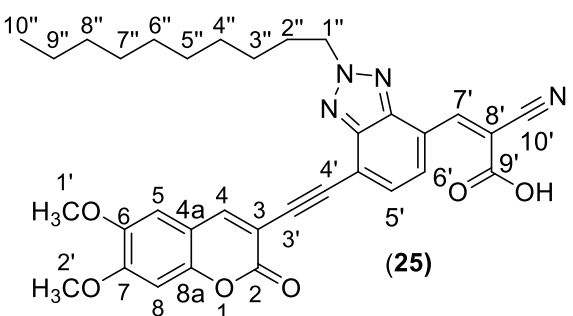
protões aromáticos do tieno[3,2-*b*]tiofeno (H5'/H6'), dois singuletos a 7,26 e 7,17 ppm, correspondentes aos protões aromáticos H5/H8, e finalmente dois singuletos com integral 3 a 3,90 e 3,82 ppm, característicos dos protões H1'/H2'. Adicionalmente, ao contrário dos restantes cromóforos, foi possível observar um singuleto largo a 8,75 ppm, que parece corresponder ao protão ácido do grupo COOH.

Para o composto (**23**), o espectro de <sup>1</sup>H-RMN (Anexo 29) apresenta novamente dois singuletos a 8,57 e 8,38 ppm, indicativos do protão β-carbonilo e do protão olefinico (H4/H9'), a ausência do sinal do aldeído, e os dois pares de singuletos a 7,37/7,15 ppm e 4,02/3,92 ppm, correspondentes aos protões H5/H8 e H1'/H2', respetivamente. Ao contrário do espectro do aldeído correspondente (**19**), é possível distinguir os quatro sinais aromáticos do grupo 2,2'-bitiofeno, sob a forma de quatro dupletos a 8,08, 7,73, 7,70 e 7,53 ppm.

No caso do corante (**24**) (Anexo 30) vamos ter sinais muito semelhantes ao corante (**23**), embora com valores de desvio químico ligeiramente mais baixos, nomeadamente 8,50 (H4/H7'), 8,36 (H4/H7'), 7,22 (H5/H6), 7,11 (H5/H8), 3,89 (H1'/H2') e 3,81 (s, 3H, H1'/H2'). Adicionalmente, observam-se apenas dois sinais correspondentes aos protões do tiofeno, a 7,98 e 7,57 ppm.

Finalmente, no espectro do composto (**25**) (Anexo 31), observam-se os sinais dos protões H5'/H6' sob a forma de dois dupletos a 8,55 e 7,97 ppm, que são valores significativamente maiores que os sinais equivalentes no composto (**21**) (7,99 e 7,81 ppm), indicativos da substituição do grupo aldeído pelo grupo cianoacrílico, muito mais eletro-atrator. De forma semelhante, os sinais dos protões H5/H8 e H4/H7' também apresentam valores mais elevados (7,42 e 7,17 ppm) que no composto (**21**) (6,96 e 6,93 ppm), e até que os restantes corantes, sublinhando novamente a maior eletronegatividade do núcleo de benzotriazole. Uma outra indicação desta eletronegatividade superior são os sinais dos protões H4/H7', que apresentam desvios químicos de 8,92 e 8,46 ppm, vastamente superiores que todos os outros corantes. Os sinais da cadeia alquílica, tal como esperado, permaneceram relativamente iguais, uma vez que não estão diretamente ligados ao sistema conjugado.

Tabela 11 - Caracterização dos compostos (22), (23), (24) e (25);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6/\text{DMF-d}_7$ ).

Composto	$^1\text{H}$ -RMN
 <p>(22)</p>	8,75 (sl, 1H, OH), 8,37 (s, 1H, H4/H7'), 8,28 (s, 1H, H4/H7'), 8,09 (s, 1H, H5'/H6'), 7,89 (s, 1H, H5'/H6'), 7,26 (s, 1H, H5/H8), 7,14 (s, 1H, H5/H8), 3,90 (s, 3H, H1'/H2'), 3,82 (s, 3H, H1'/H2').
 <p>(23)</p>	8,57 (s, 1H, H4/H9'), 8,38 (s, 1H, H4/H9'), 8,08 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H, H5'/H6'/H7'/H8'), 7,73 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H, H5'/H6'/H7'/H8'), 7,70 (d, $J = 4,0$ Hz, 1H, H5'/H6'/H7'/H8'), 7,53 (d, $J = 4,5$ Hz, 1H, H5'/H6'/H7'/H8'), 7,37 (s, 1H, H5/H8), 7,15 (s, 1H, H5/H8), 4,02 (s, 3H, H1'/H2'), 3,92 (s, 3H, H1'/H2').
 <p>(24)</p>	8,50 (s, 1H, H4/H7'), 8,36 (s, 1H, H4/H7'), 7,98 (d, $J = 3,8$ Hz, 1H, H5'/H6'), 7,57 (d, $J = 3,9$ Hz, 1H, H5'/H6'), 7,22 (s, 1H, H5/H8), 7,11 (s, 1H, H5/H8), 3,89 (s, 3H, H1'/H2'), 3,81 (s, 3H, H1'/H2').
 <p>(25)</p>	8,92 (s, 1H, H4/H7'), 8,55 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, H5'/H6'), 8,46 (s, 1H, H4/H7'), 7,97 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, H5'/H6'), 7,42 (s, 1H, H5/H8), 7,17 (s, 1H, H5/H8), 4,95 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H, H1''), 4,04 (s, 3H, H1'/H2'), 3,93 (s, 3H, H1'/H2'), 2,22 - 2,15 (m, 2H, H2''), 1,44 - 1,14 (m, 20H, H3'-H9'), 0,85 (t, $J = 6,4$ Hz, 5H, H10').

## 2.5 Caracterização dos corantes

De modo a ter uma ideia do alcance de luz que os corantes preparados absorvem e quão eficazes são a absorver essa mesma luz, foram traçados os espectros de absorção e determinados os valores de absorvidade molar ( $\epsilon$ ).

Adicionalmente, estes foram aplicados em células de teste e foram medidas as respectivas curvas de corrente-voltagem ( $I$ - $V$ ), obtendo assim os parâmetros de desempenho fotovoltaico de modo a avaliar a sua qualidade como sensibilizadores.

### 2.5.1 Espectros de absorção e absortividade molar

Na Figura 17 encontram-se os espectros de absorção dos compostos **(22)**, **(23)** e **(24)** em acetonitrilo:

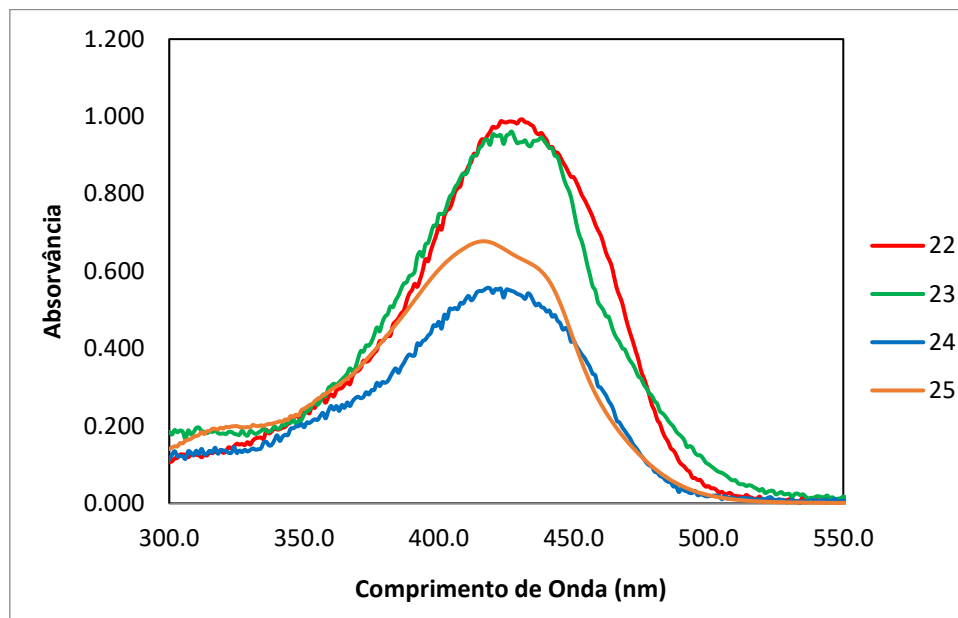


Figura 17 - Espectro de absorção dos compostos **22**, **23**, **24** ( $2,5 \times 10^{-5}M$ ) e **25** em acetonitrilo.

Os  $\epsilon$  dos compostos **(22)**, **(23)** e **(24)** foram obtidos através do declive da reta da absorção de três soluções com concentrações diferentes, como descrito pela lei de Lambert-Beer (Equação 3):

$$Abs = \epsilon \times c \times l \quad (3)$$

Em que  $c$  é a concentração da substância que absorve e  $l$  é o percurso ótico. No caso do composto **(25)** não foi determinado o valor de  $\epsilon$ . Na Tabela 12 encontram-se os valores de  $\epsilon$  dos compostos **(22)**, **(23)** e **(24)**, assim como o comprimento de onda de absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) de todos os compostos.

Tabela 12 - Valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  (nm) e  $\epsilon$  ( $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ) dos corantes **(22)**, **(23)**, **(24)** e **(25)**.

Corante	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ )
22	431	43013
23	427	40464
24	419	18543
25	417	---

É imediatamente aparente a grande diferença de  $\epsilon$  entre o corante **(24)** e os corantes **(22)** e **(23)**, justificado pela menor conjugação que este apresenta, uma vez que apenas possui um grupo tiofeno como ponte conjugada. Esta diferença também se reflete nas diferenças de valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  entre os compostos **(22)/(23)** e os compostos **(24)/(25)**, considerando que uma maior extensão do sistema  $\pi$  irá resultar num decréscimo da diferença de energia das orbitais de fronteira e, conseqüentemente, um aumento do comprimento de onda da banda de absorção, também conhecido como desvio batocrómico.

Considerando o espectro de absorção de cada composto, à partida o mais promissor para aplicações em *DSSC* é o **(22)**, visto que apresenta o maior valor de  $\epsilon$  e uma banda de absorção ligeiramente mais larga que os restantes corantes, sendo, portanto, capaz de absorver uma gama de luz mais abrangente. No entanto, é necessário ter em consideração que o processo de sensibilização eficaz é complexo, envolvendo vários processos dependentes de múltiplas variáveis, tal como níveis de energia das orbitais de fronteira, não sendo apenas o espectro de absorção e  $\epsilon$  suficiente para prever a eficiência de um corante. Como tal foram preparadas células de teste baseadas nestes compostos de modo a verificar qual deles de facto é superior.

## 2.5.2 Desempenho fotovoltaico

Na Figura 18 são apresentadas as curvas de *I-V* das células preparadas para os corantes sintetizados:

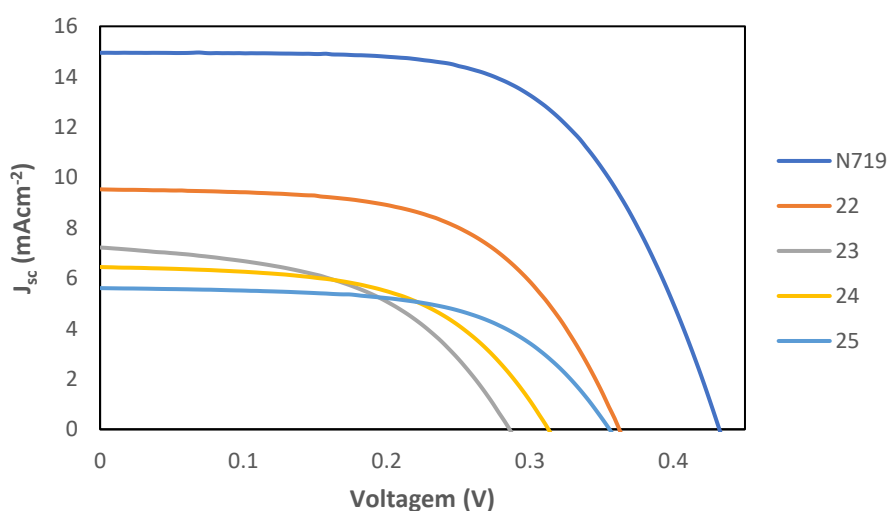


Figura 18 - Curvas de *I-V* das células de teste baseadas nos corantes **(22)**, **(23)**, **(24)**, **(25)** e na referência N719 sob 100 mW cm<sup>-2</sup> de iluminação AM 1.5 simulada e com 0.5 M LiI + 0.05 M I<sub>2</sub> em Acetonitrilo/Valeronitrilo (85/15) como eletrólito.

Obtidas estas curvas é possível determinar os valores de voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), densidade de corrente máxima ( $J_{máx}$ ),



voltagem máxima ( $V_{\text{máx}}$ ), *fill factor* ( $FF$ ) e eficiência de conversão ( $\eta$ ), que se encontram resumidos na Tabela 13:

Tabela 13 – Valores de desempenho fotovoltaico das células de teste dos compostos (22), (23), (24), (25) e da referência N719 sob  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  de iluminação AM 1.5 simulada.

Valores médios						
Corante	$V_{\text{oc}}$ (mV)	$J_{\text{sc}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_{\text{máx}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{máx}}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
22	367	9,29	7,55	256	0,57	2
23	290	6,85	5,05	194	0,5	1
24	308	6,37	4,95	210	0,53	1,05
25	359	5,41	4,34	258	0,58	1,13
N719	448	14,11	12,09	313	0,6	3,83
Valores máximos						
Corante	$V_{\text{oc}}$ (mV)	$J_{\text{sc}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_{\text{máx}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{máx}}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
22	362	9,52	7,81	256	0,58	2,03
23	285	7,19	5,26	193	0,5	1,03
24	304	6,61	5,31	209	0,55	1,12
25	355	5,5	4,59	232	0,59	1,2
N719	432	14,95	12,96	307	0,62	4,03

É importante salientar que o máximo de eficiência obtido de cerca de 2% corresponde a condições não otimizadas, evidenciado pelo facto que a referência apenas apresenta um valor de 4%, atingindo valores superiores a 11%<sup>[20]</sup> sob condições otimizadas.

Tal como previsto na seção anterior, o corante que apresentou melhores resultados foi o (22), revelando-se superior em todos os parâmetros, à exceção do  $FF$  (0,58), no qual o corante (25) se revelou ligeiramente melhor (0,59). No entanto, como já mencionado, o espectro de absorção não permite fazer uma previsão precisa da eficácia de um corante como sensibilizador. Este facto é imediatamente evidente nos corantes (22) e (23), uma vez que apresentam espectros de absorção e valores de absortividade molar muito semelhantes, no entanto possuem uma diferença de desempenho enorme.

Uma possível explicação para os resultados inferiores do corante (23) são os conhecidos ângulos de torção<sup>[65]</sup> entre os dois anéis do grupo 2,2'-bitiofeno, que irão resultar numa pior deslocalização dos eletrões  $\pi$ . Entretanto, o grupo tieno[3,2-*b*]tiofeno do corante (22) possui os dois anéis fundidos, sendo mais planar e permitindo assim um melhor transporte intramolecular da carga.

O caso do corante **(25)** revela-se mais peculiar, pois embora possua a segunda melhor eficiência de conversão (1,2%) e  $V_{oc}$  (355 mV), assim como os melhores valores de  $V_{máx}$  (258) e  $FF$  (0,59), apresenta os piores valores de  $J_{sc}$  e  $J_{máx}$  (5,5 mA/cm<sup>2</sup> e 4,59 mA/cm<sup>2</sup>). Enquanto que os bons valores de fotovoltagem são fáceis de explicar pela presença da cadeia alquílica no núcleo de benzotriazole, que irá dificultar o contacto entre o TiO<sub>2</sub> e o eletrólito oxidado, reduzindo assim a recombinação de carga consequente,<sup>[27]</sup> a causa dos baixos valores de fotocorrente é mais problemática de atribuir. A própria cadeia alquílica poderá ser responsável, uma vez que poderá induzir a distorção da molécula,<sup>[66]</sup> levando a uma deslocalização menos eficaz, tal como no caso do composto **(24)**. Esta não-planaridade da molécula também ajudaria a explicar o valor mais baixo de  $\lambda_{máx}$  observado para o composto **(25)**

Num estudo recente por Chiu *et al.*<sup>[67]</sup> surgiu a possibilidade que a presença de um grupo aceitador interno, para além do aceitador terminal, possa levar à distribuição da densidade eletrónica por ambos, reduzindo assim a densidade eletrónica disponível para injeção direta no TiO<sub>2</sub>. Como já mencionado previamente,<sup>[57, 58]</sup> o núcleo benzotriazole é usado como grupo eletro-atrator, sendo até usado no trabalho de Chui *et al.*, e portanto é possível que este fenómeno se verifique no corante **(25)**. No entanto, é necessário ter em conta que neste caso o grupo benzotriazole se encontra diretamente ligado ao grupo cianoacrílico terminal, sendo possível que não exista distinção entre os grupos aceptadores. De modo a confirmar ou não esta hipótese seria necessário investigar onde se situa a orbital LUMO através de estudos computacionais.

Existem várias outras possibilidades para justificar as diferenças de desempenho observadas para os corantes sintetizados, no entanto, com os estudos presentemente realizados não se possui a informação necessária para investigar essas mesmas hipóteses. Vários estudos adicionais devem ser realizados para averiguar a(s) verdadeira(s) causa(s) dos valores observados, tal como voltametria cíclica ou de pulso diferencial dos corantes isolados ou adsorvidos ao TiO<sub>2</sub> de modo a averiguar os níveis de energia das suas orbitais de fronteira, ou estudos computacionais para determinar a geometria das moléculas e onde se situam as orbitais de fronteira.



### 3. Conclusão e perspectivas futuras

Partindo da 6,7-dihidroxicumarina, foram sintetizados quatro novos corantes (**22**, **23**, **24** e **25**) para aplicações em *DSSC* com rendimentos moderados, empregando a conhecida arquitetura molecular D- $\pi$ -A. O grupo doador utilizado foi a 6,7-dialcoxicumarina, o grupo aceitador foi o típico grupo ácido cianoacrílico e como ponte conjugada foram empregues o 2-etiniltiofeno, 5-etinil-2,2'-bitiofeno, 2-etiniltieno[3,2-*b*]tiofeno e o 2-decil-4-etinil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole, sendo também investigada a possibilidade de usar o grupo 2-etiniltieno[3,4-*b*]tiofeno.

A síntese iniciou-se com a alquilação da 6,7-dihidroxicumarina com iodometano ou iododecano, seguido da bromação da posição 3 com um sistema de HBr/Oxone®, extensão do sistema  $\pi$  através da introdução do grupo etiniltrimetilsililo com uma reação de Sonogashira. Uma vez retirado o grupo TMS e acoplados os aldeídos heterocíclicos bromados ao grupo etinilo resultante através de outra reação de Sonogashira, o aldeído é convertido no grupo cianoacrílico através de uma condensação de Knoevenagel com o ácido cianoacético. Por sua vez os aldeídos heterocíclicos foram preparados através de reações de formilação (composto **6**) ou bromação/formilação (composto **7**).

O desempenho destes compostos como sensibilizadores foi testado ao preparar células de teste nas quais os corantes foram adsorvidos ao TiO<sub>2</sub>, sendo medidas as curvas *I-V* e determinados os respetivos valores de voltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), *fill factor* (*FF*) e eficiência de conversão ( $\eta$ ). O corante mais bem-sucedido foi o composto (**22**), que possui o grupo 2-etiniltieno[3,2-*b*]tiofeno como ponte  $\pi$ , demonstrando uma eficiência de conversão de cerca de 2%. O corante (**25**), que emprega o grupo 2-decil-4-etinil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole também se revelou promissor devido aos seus altos valores de fotovoltagem e *FF*, no entanto os seus valores de fotocorrente menores levaram a que apenas apresentasse uma eficiência de conversão de cerca de 1,2%.

Futuramente, de modo a elucidar melhor a relação estrutura-desempenho dos corantes preparados, será necessário realizar estudos adicionais, nomeadamente estudos eletroquímicos para determinar os níveis de energia das orbitais de fronteira, estudos fotofísicos para caracterizar os estados excitados dos corantes e os respetivos tempos de vida/rendimentos quânticos.

Em termos de síntese, é necessário otimizar as condições das reações que apresentam rendimentos menores, tal como a segunda reação de Sonogashira, a condensação de Knoevenagel e a formilação do composto (**12**). Deve também ser retomada a síntese dos equivalentes 6,7-dideciloxi dos corantes sintetizados, assim como a síntese do aldeído (**8**).

Finalmente, poderão ser explorados outros grupos doadores, tais como triarilaminas ou carbazoles, diferentes padrões de substituição, por exemplo 5,7 em vez de 6,7, ou novos grupos de ancoragem, tal como o grupo catecol ou o ácido rodamina-3-acético.



## 4. Procedimento experimental

### 4.1 Preâmbulo geral

Todos os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos da Sigma-Aldrich, Carlo Erba, LaboSpirit, Alfa Aesar, Honeywell Reidel-de Häen e ACROS Organics, sendo utilizados sem posterior purificação ou pós-processamento.

A secagem dos solventes foi realizada com *molecular sieves* M3A, sendo estes ativados com micro-ondas durante períodos de 1 minuto, até um total de 10 minutos. Após adição dos molecular sieves o solvente foi deixado secar entre 24-72h antes do seu uso.<sup>[68]</sup>

As balanças utilizadas foram as CP225D (Sartorius), Analytical Plus e 430-33, em ordem decrescente de sensibilidade (erros de 0,005 mg, 0,05 mg e 0,005 g).

Os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN foram adquiridos com um Bruker Avance III 400, a 400 MHz e 101 MHz, respetivamente. No caso dos dados de  $^1\text{H}$ -RMN, estes são apresentados na seguinte ordem: solvente deuterado utilizado; desvio químico (ppm); multiplicidade; constante de acoplamento  $J$  (Hz); intensidade relativa ( $n^\circ$  de H). No caso dos dados de  $^{13}\text{C}$ -RMN apenas se apresentam os desvios químicos.

Os espectros de UV-Vis foram adquiridos com os espectrofotómetros Thermo Corporation Helios  $\gamma$  (compostos **22**, **23** e **24**) e um Cary UV/Vis Bio (composto **25**), em suporte de célula de quartzo. As medições do espectro foram feitas num alcance de 200 a 600 nm.

Os espectros de GC-MS foram adquiridos com um cromatógrafo GC Agilent 6890N e um espectrómetro de massa MS Thermo DSQ. A fase estacionária utilizada na análise foi a DB5 (5% fenil, 95% dimetil polisiloxano) e a fase móvel foi hélio, sendo aplicado um fluxo de 1mL/min.

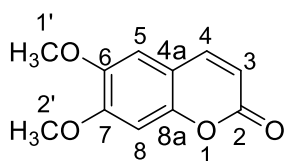
Os espectros de ESI-MS foram adquiridos com um cromatógrafo LC Agilent 1200 Series e um espectrómetro de massa MS Agilent 6130B Single Quadrupole. A fase móvel foi  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  ou  $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ , sendo aplicado um fluxo de 0.4 mL/min.

Todas as reações foram seguidas por cromatografia de camada fina (TLC), utilizando para tal placas de sílica gel 60  $\text{F}_{254}$  de suporte de alumínio (Merck 5554) de dimensões variáveis. Nos casos em que foi necessária cromatografia de camada preparativa foram utilizadas placas de sílica gel de fase normal Merck 60  $\text{F}_{254}$  de suporte de vidro (Merck 5744) e de alumínio (Merck 5554) de 20 x 20 cm. A revelação das TLC foi feita com luz ultravioleta ( $\lambda = 254 \text{ nm}$  e  $336 \text{ nm}$ ) e reveladores químicos (solução ácida de 2,4-dinitrofenilhidrazina). As cromatografias em coluna de fase normal foram feitas com sílica gel 0,063-0,200 mm (70-230 mesh) (Merck 7734) para as colunas gravíticas e sílica gel 0,040-0,063 mm (230-400 mesh) (Merck 109385) para as colunas *flash*. No caso das colunas *flash* foi utilizado um fluxo de ar comprimido numa coluna com 15 cm de sílica, sendo a largura da coluna escolhida com base na massa de amostra a separar.<sup>[69]</sup>

Para a análise fotovoltáica em células-teste, foram usadas soluções 0,5 mM dos corantes em DCM/MeOH/H<sub>2</sub>O (65:20:2). A preparação dos elétrodos, montagem das células e análise das mesmas foi feita pela Doutoranda Ana Lúcia Pinto no Laboratório 130, segundo o método descrito na literatura.<sup>[70]</sup>

## 4.2 Síntese das 3-etilcumarinas

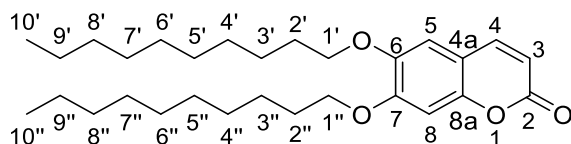
### 4.2.1a Síntese da 6,7-dimetoxicumarina (**2a**)



A um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 250 mg (1,4 mmol) de 6,7-dihidroxycumarina (**1**), 390 mg (2 equivalentes, 2,8 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.35 mL (4 equivalentes, 5,6 mmol) de MeI e cerca de 6 mL de ACN seco. A solução foi aquecida até 40-45°C e deixada sob agitação durante cerca de 130h, sendo a conclusão desta verificada por TLC com AcOEt/Hex (7:3) e DCM/MeOH (9,5:0,5) como eluentes. Uma vez concluída, a solução foi arrefecida até à temperatura ambiente, o solvente foi retirado sob pressão reduzida e foi adicionada água destilada, sendo esta extraída 5x com DCM. Após secar as fases orgânicas sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e filtrar, a solução foi concentrada sob pressão reduzida e seca na linha de vácuo, sendo obtido 277 mg (95,8%) de 6,7-dimetoxicumarina (**2a**) sob a forma de um sólido branco.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7,62 (d, *J* = 9,4 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6,85 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 6,84 (s, 1H, H<sub>8</sub>), 6,29 (d, *J* = 9,5 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 3,95 (s, 3H, H<sub>2'</sub>), 3,92 (s, 3H, H<sub>1'</sub>).

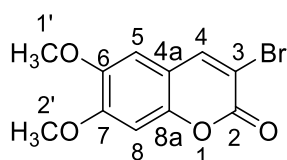
### 4.2.1b Síntese da 6,7-dideciloxicumarina (**2b**)



A um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 250 mg (1,4 mmol) de 6,7-dihidroxycumarina (**1**), 428 mg (2.2 equivalentes, 3.1 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1.2 mL (4 equivalentes, 5,6 mmol) de C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>I e cerca de 6 mL de ACN seco. A solução foi aquecida até refluxo e deixada sob agitação durante cerca de 120h, sendo a conclusão desta verificada por TLC com AcOEt/Hex (7:3) como eluente. Uma vez concluída, a solução foi arrefecida até à temperatura ambiente, o solvente foi retirado sob pressão reduzida e lavou-se o resíduo sólido branco várias vezes com hexano e água destilada, obtendo assim 298,2 (46.3%) mg de 6,7-dideciloxicumarina (**2b**).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7,58 (d, *J* = 9,4 Hz, 1H, H4), 6,86 (s, 1H, H5), 6,81 (s, 1H, H8), 6,25 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H, H3), 4,04 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, H1'/H1''), 4,00 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, H1'/H1''), 1,84 (m, 4H, H2'/H2''), 1,52 - 1,43 (m, 4H, H3'-9'/H3''-H9''), 1,41 - 1,23 (m, 25H, H3'-9'/H3''-H9''), 0,88 (m, *J* = 6,4 Hz, 6H, H10'/H10'').

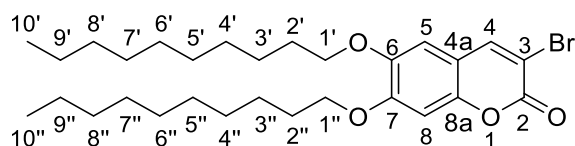
#### 4.2.2a Síntese da 3-bromo-6,7-dimetoxicumarina (**3a**)



A um balão de fundo redondo de 100 mL que continha 277 mg (1,34 mmol) de 6,7-dimetoxicumarina (**2a**) foram adicionados cerca de 423 mg (1 equivalente, 1,38 mmol) de Oxone®, 1,5 mL (2.2 equivalentes, 2,96 mmol) de uma solução 2M de HBr e 10 mL de DCM. A solução permaneceu sob agitação à temperatura ambiente durante cerca de 28h, sendo a conclusão da reação confirmada por TLC com Hex/AcOEt (1:1) como eluente. Uma vez concluída a reação, adicionou-se água destilada, extraiu-se com 4x DCM e secaram-se as fases orgânicas combinadas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. Após filtrar em filtro de pregas, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e secou-se o produto na linha de vácuo, obtendo-se assim 377,8 mg (98,7 %) de 3-bromo-6,7-dimetoxicumarina (**3**) sob a forma de um sólido bege.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8,00 (s, 1H, H4), 6,84 (s, 1H, H5), 6,81 (s, 1H, H8), 3,95 (s, 3H, H2'), 3,92 (s, 3H, H1').

#### 4.2.2b Síntese da 3-bromo-6,7-didecilocumarina (**3b**)



A um balão de fundo redondo de 100 mL que continha 298 mg (0,65 mmol) de 6,7-didecilocumarina (**2b**) foram adicionados cerca de 399 mg (1 equivalente, 0,65 mmol) de Oxone®, 0,72 mL (2.2 equivalentes, 1,44 mmol) de uma solução 2M de HBr e 10 mL de DCM. A solução permaneceu sob agitação à temperatura ambiente durante cerca de 24h, sendo adicionados 0,09 mL (1 equivalente, 0,65 mmol) de NEt<sub>3</sub>. Após mais 24h não se verificou alteração por TLC com Hex/AcOEt (1:1) como eluente, portanto adicionou-se água destilada, acidificou-se com HCl 1M até pH neutro, extraiu-se 4x com DCM e secaram-se as fases orgânicas combinadas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. Após filtrar em filtro de pregas, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e secou-se o produto na linha de vácuo. O resíduo obtido foi purificado por coluna gravítica com Hex/DCM (6:4) como eluente, obtendo-se assim 94,7 mg (27,1 %) de 3-bromo-6,7-didecilocumarina (**3a**) sob



a forma de um sólido branco, assim como 180,6 mg (45,1%) de 3,8-dibromo-6,7-didecilocumarina (**3c**), também sob a forma de um sólido branco.

3-bromo-6,7-didecilocumarina (**3b**):

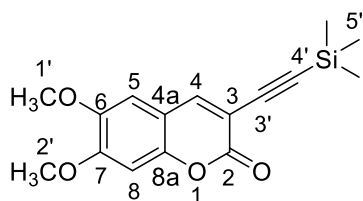
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7,97 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 6,81 (s, 2H, H<sub>5</sub>/H<sub>8</sub>), 4,04 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, H<sub>1'</sub>/H<sub>1''</sub>), 3,99 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, H<sub>1'</sub>/H<sub>1''</sub>), 1,84 (m, 4H, H<sub>2'</sub>/H<sub>2''</sub>), 1,52 - 1,42 (m, 4H, H<sub>3'-9'</sub>/H<sub>3''-9''</sub>), 1,41 - 1,23 (m, 24H, H<sub>3'-9'</sub>/H<sub>3''-9''</sub>), 0,88 (m, 6H, H<sub>10'</sub>-H<sub>10''</sub>).

3,8-dibromo-6,7-didecilocumarina (**3c**):

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8,37 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 6,79 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 4,03 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H, H<sub>1'</sub>/H<sub>1''</sub>), 3,98 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H, H<sub>1'</sub>/H<sub>1''</sub>), 1,84 (m, 4H), 1,54 - 1,44 (m, *J* = 7,0 Hz, 4H, H<sub>3'-9'</sub>/H<sub>3''-9''</sub>), 1,41 - 1,23 (m, 26H, H<sub>3'-9'</sub>/H<sub>3''-9''</sub>), 0,88 (m, H<sub>10'</sub>-H<sub>10''</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 157.2 (C<sub>2</sub>), 156.4 (C<sub>7</sub>), 151.4 (C<sub>8a</sub>), 144.2 (C<sub>6</sub>), 144.1 (C<sub>4</sub>), 116.2 (C<sub>3</sub>/C<sub>4a</sub>), 112.7 (C<sub>8</sub>), 109.3 (C<sub>3</sub>/C<sub>4a</sub>), 100.2 (C<sub>5</sub>), 74.0 (C<sub>1'</sub>/C<sub>1''</sub>), 69.7 (C<sub>1'</sub>/C<sub>1''</sub>), 32.1 - 32,0 (C<sub>3'-9'</sub>/C<sub>3''-9''</sub>), 30.3 (C<sub>2'/2''</sub>), 29.8 - 29,4 (C<sub>3'-9'</sub>/C<sub>3''-9''</sub>), 29.0 (C<sub>2'/2''</sub>), 26.2 (C<sub>3'-9'</sub>/C<sub>3''-9''</sub>), 22.8 (C<sub>3'-9'</sub>/C<sub>3''-9''</sub>), 14.3 (C<sub>10'/10''</sub>).

#### 4.2.3a Síntese da 6,7-dimetoxi-3-((trimetilsilil)etnil)cumarina (**4a**)



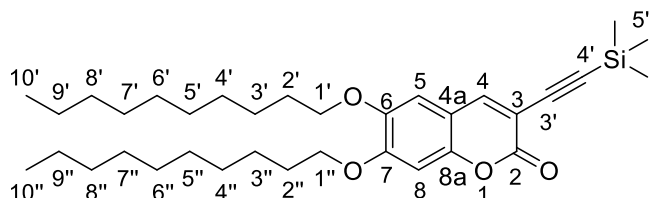
A um tubo selado de 15 mL foram adicionados, sob fluxo de N<sub>2</sub>, 192 mg (0,06 equivalentes, 0,073 mmol) de PPh<sub>3</sub>, 28,5 mg (0,12 equivalentes, 0,150 mmol) de CuI, 216 mg (0,15 equivalentes, 0,187 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 347,3 mg (1,22 mmol) de 3-bromo-6,7-dimetoxicumarina (**3a**) e cerca de 5 mL de dioxano seco. Após alguns minutos foram adicionados 0,34 mL (2 equivalentes, 2,45 mmol) de etniltrimetilsilano e 0,35 mL (2 equivalentes, 2,48 mmol) de (*i*-Pr)<sub>2</sub>NH seca e a solução foi deixada sob agitação e atmosfera de azoto a 45°C de um dia para o outro. Após verificar que a reação estava completa por TLC com Hex/AcOEt (7:3) como eluente, arrefeceu-se até a temperatura ambiente, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e secou-se na linha de vácuo. O resíduo obtido foi então purificado por cromatografia *flash* com Hex/AcOEt (7:3), resultando em 343,4 mg (93,2 %) de 6,7-dimetoxi-3-((trimetilsilil)etnil)cumarina (**4a**) sob a forma de um sólido castanho amarelado.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7,83 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 6,82 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 6,80 (s, 1H, H<sub>8</sub>), 3,95 (s, 3H, H<sub>2'</sub>), 3,91 (s, 3H, H<sub>1'</sub>), 0,26 (s, 9H, H<sub>5'</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 160,0 (C<sub>2</sub>), 153,5 (C<sub>7</sub>), 149,8 (C<sub>8a</sub>), 146,8 (C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>), 146,1 (C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>), 111,5 (C<sub>3</sub>/C<sub>4a</sub>/C<sub>5</sub>), 109,5 (C<sub>3</sub>/C<sub>4a</sub>/C<sub>5</sub>), 107,7 (C<sub>3</sub>/C<sub>4a</sub>/C<sub>5</sub>), 101,0

(C3'/C4'/C8), 99,9 (C3'/C4'/C8), 98,7 (C3'/C4'/C8), 56,6 (C1'/C2'), 56,5 (C1'/C2'), -0,1 (C5').

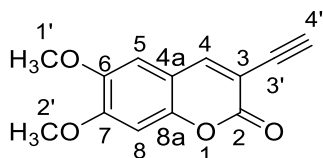
#### 4.2.3b Síntese da 6,7-dideciloxi-3-((trimetilsilil)etnil)cumarina (**4b**)



A um tubo selado de 15 mL foram adicionados, sob fluxo de N<sub>2</sub>, 2,77 mg (0,06 equivalentes, 0,073 mmol) de PPh<sub>3</sub>, 4,03 mg (0,12 equivalentes, 0,021 mmol) de CuI, 30,54 mg (0,15 equivalentes, 0,026 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 94,7 mg (0,18 mmol) de 3-bromo-6,7-didecilocumarina (**3b**) e cerca de 5 mL de dioxano seco. Após alguns minutos foram adicionados 0,05 mL (2 equivalentes, 0,35 mmol) de etiniltrimetilsilano e 0,05 mL (2 equivalentes, 0,35 mmol) de (*i*-Pr)<sub>2</sub>NH seca e a solução foi deixada sob agitação e atmosfera de azoto à temperatura ambiente de um dia para o outro e a 40-45°C durante 6h. Após verificar que a reação estava completa por TLC com Hex/DCM (6:4) como eluente, arrefeceu-se até a temperatura ambiente, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida, adicionou-se água destilada e extraiu-se 3x com DCM. Após secar as fases orgânicas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e filtrar, o solvente foi retirado sob pressão reduzida e o resíduo resultante seco na linha de vácuo. A mistura obtida foi então purificada por cromatografia *flash* com DCM/Hex (6:4), resultando em 60,1 mg (61,5 %) de 6,7-dideciloxi-3-((trimetilsilil)etnil)cumarina (**4b**) sob a forma de um sólido castanho.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,82 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 6,82 (s, 1H, H<sub>5</sub>/H<sub>8</sub>), 6,81 (s, 1H, H<sub>5</sub>/H<sub>8</sub>), 4,06 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, H<sub>1</sub>'/H<sub>1</sub>''), 4,01 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, H<sub>1</sub>'/H<sub>1</sub>''), 1,86 (m, 5H, H<sub>2</sub>'/H<sub>2</sub>''), 1,54 - 1,44 (m, 6H, H<sub>3</sub>'-9'/H<sub>3</sub>''-H<sub>9</sub>''), 1,42 - 1,25 (m, 27H, H<sub>3</sub>'-9'/H<sub>3</sub>''-H<sub>9</sub>''), 0,91 (m, 7H, H<sub>10</sub>'/H<sub>10</sub>''), 0,29 (s, 9H, H<sub>5</sub>').

#### 4.2.4 Síntese da 6,7-dimetoxi-3-etnilcumarina (**5**)



##### Método 1:

A um balão de fundo redondo que continha cerca de 47 mg (0,16 mmol) de 6,7-dimetoxi-3-((trimetilsilil)etnil)cumarina (**4a**) foram adicionados cerca de 5 mL de THF seco e a solução foi arrefecida em banho de gelo, sendo posteriormente adicionados cerca de 0,15 mL de uma solução 1M de TBAF em THF. Após cerca de 1h sob agitação à

temperatura ambiente, o consumo total do material de partida foi confirmado por TLC com Hex/AcOEt (6:4) e a solução foi parada. Foi adicionada água destilada, sendo esta extraída 3x com DCM. As fases orgânicas foram lavadas com NH<sub>4</sub>Cl e brine, secas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtradas e evaporadas à secura. O resíduo obtido foi então purificado por filtração em leito-seco com DCM e usado diretamente na reação seguinte.

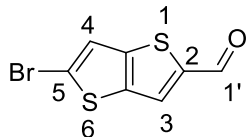
#### Método 2:

A um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 102,6 mg (0,34 mmol) de 6,7-dimetoxi-3-((trimetilsilil)etiniz)cumarina (**4a**), 6 mg (0,13 equivalentes, 44 μmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 5 mL de MeOH seco, sendo a solução deixada sob agitação à temperatura ambiente durante 4h-4:30h. Após confirmar a conclusão da reação por TLC com Hex/AcOEt (6:4), evaporou-se o solvente e secou-se na linha de vácuo, sendo o produto usado diretamente na reação seguinte.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.86 (s, 1H), 6.82 (s, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 3.33 (s, 1H).

### 4.3 Síntese de aldeídos

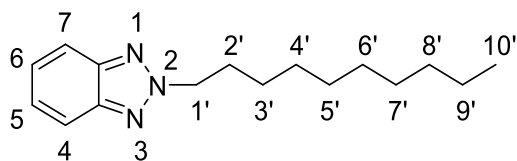
#### 4.3.1 Síntese do 5-bromotieno-[3,2-*b*]-tiofeno-2-carboxaldeído (**6**)



A um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 200,2 mg (671,2 μmol) de 2,5-dibromotieno-[3,2-*b*]tiofeno, foram adicionados cerca de 5 mL de THF seco e este foi arrefecido em banho de acetona/N<sub>2</sub> líquido até cerca de -78°C. Após alguns minutos, ainda a -78°C, foram adicionados lentamente 0,47 mL (1.1 equivalentes, 752,0 μmol) de uma solução 1,6 M de *n*-BuLi em hexanos e, após cerca de 15 minutos, 52 μL (1 equivalente, 671,2 μmol) de DMF seco. A reação permaneceu sob agitação e atmosfera de azoto a -78°C durante aproximadamente 3h, sendo monitorizada por TLC com Hex/DCM (8:2) como eluente. Uma vez concluída, a solução foi retirada do banho e deixada atingir a temperatura ambiente. Foi adicionada água destilada à solução, extraiu-se 2x com AcOEt, sendo as fases orgânicas combinadas lavadas com brine e secas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. Após filtrar, concentrou-se sob pressão reduzida e secou-se na linha de vácuo. O resíduo obtido foi purificado por cromatografia gravítica com Hex/DCM (7:3) como eluente, obtendo-se assim 106,5 mg (64,15%) de 5-bromotieno-[3,2-*b*]-tiofeno-2-carboxaldeído (**6**) sob a forma de um sólido bege cristalino.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 9,96 (s, 1H, H1'), 7,84 (s, 1H, H3/H4), 7,35 (s, 1H, H3/H4).

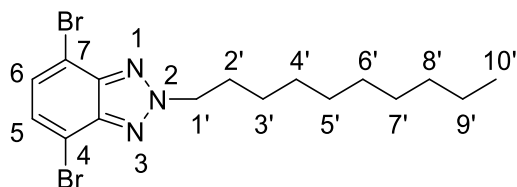
#### 4.3.2 Síntese do 2-decil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole (**11**)



A um balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados 1,01 g (8,50 mmol) de benzotriazole (**10**), 3,60 mg (3 equivalentes, 26,05 mmol) de  $K_2CO_3$ , 6 mL de DMF e 2,18 mL (1,2 equivalentes, 10,20 mmol) de iododecano. A solução foi deixada sob agitação durante cerca de duas horas, sendo monitorizada por TLC com Hex/AcOEt (6:4) como eluente. Uma vez concluída a reação, adicionou-se água destilada gelada e extraiu-se 4x com DCM. As fases orgânicas combinadas foram então lavadas 2x com água destilada, 1x com brine e secas com  $Na_2SO_4$  anidro. Após filtrar, adicionou-se tolueno, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida várias vezes e secou-se na linha de vácuo durante várias horas. O resíduo obtido foi então purificado por cromatografia gravítica com Hex/AcOEt (9:1) como eluente, obtendo-se assim 862,4 (39,8%) mg de 2-decil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole (**11**) sob a forma de um óleo amarelado.

**$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) 7,86 (m, 2H, H4/H7), 7,37 (m, 2H, H5/H6), 4,72 (t,  $J$  = 7,2 Hz, 2H, H1'), 2,12 (t,  $J$  = 7,2 Hz, 2H, H2'), 1,38 - 1,19 (m, 15H, H3'-H9'), 0,87 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 3H, H10').

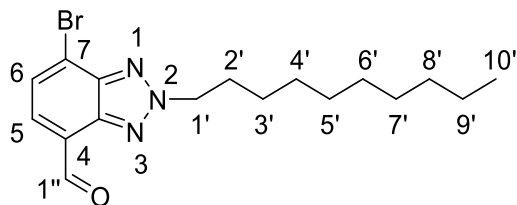
#### 4.3.3 Síntese do 4,7-dibromo-2-decil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole (**10**)



A um balão de 2 tubuladuras de 100 mL foram adicionados 862 mg de benzotriazole alquilado (**11**) (3,332 mmol), 4 mL de uma solução 5,8 M HBr (7 equivalentes, 23,2 mmol) e a solução foi colocada a 100°C durante cerca de 1h, após a qual se adicionaram 0,51 mL de  $Br_2$  (3 equivalentes, 9,97 mmol). A reação permaneceu sob agitação a 135-140°C durante 18h, sendo a conclusão da mesma verificada por TLC com DCM/Hex (8:2) como eluente. Uma vez terminada a reação, adicionou-se água destilada e uma solução saturada de  $Na_2CO_3$  até atingir um pH de aproximadamente 8. A solução foi extraída 3x com DCM, seca com  $Na_2SO_4$  anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. Após secar na linha de vácuo, o resíduo foi purificado por cromatografia *flash* com Hex/DCM (7:3) como eluente, obtendo-se assim 598 mg (43,1%) de 4,7-dibromo-2-decil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole (**12**) sob a forma de um óleo castanho.

**$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) 7,44 (s, 2H, H5/H6), 4,77 (t,  $J$  = 7,5 Hz, 2H, H1'), 2,19 - 2,10 (m, 2H, H2'), 1,41 - 1,21 (m, 19H, H3'-H9'), 0,87 (t,  $J$  = 6,7 Hz, 3H, H10').

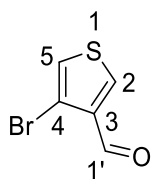
#### 4.3.4 Síntese do 7-dibromo-2-decil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído (**7**)



A um balão de duas tubuladuras foram adicionados 362mg de 4,7-dibromo-2-decil-benzotriazole (**12**) (0,864 mmol) e 5 mL de THF seco. A mistura reacional foi arrefecida em banho de acetona/N<sub>2</sub> líquido até cerca de -78°C e adicionaram-se lentamente 0,6 mL (1,1 equivalentes, 0,96 mmol) de uma solução 1,6 M de BuLi em hexanos. Após 15 minutos adicionaram-se 70 µL (1 equivalente, 0,90 mmol) de DMF seco. A reação permaneceu sob agitação a -78°C sob atmosfera de azoto durante 3h, tendo sido seguida por TLC com Hex/AcOEt (9:1) como eluente. Após se verificar o consumo do material de partida a mistura reacional foi deixada atingir a temperatura ambiente, adicionou-se água e fizeram-se extrações com diclorometano. A fase orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, filtrada e evaporada à securo. O resíduo foi purificado através de cromatografia com Hex/AcOEt (9:1), sendo assim obtidos 95,9 mg (30,3 %) de 7-dibromo-2-decil-2*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído (**7**) sob a forma de um sólido castanho claro.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 10.44 (s, 1H), 7.83 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.76 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.84 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 2.17 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 1.42 – 1.20 (m, 20H), 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H).

#### 4.3.5 Síntese do 4-bromotiofeno-3-carboxaldeído (**14**)

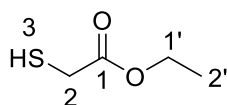


A um balão de 2 tubuladuras foram adicionados 2,08 g (8,60 mmol) de 3,4-dibromotiofeno (**13**) e 6 mL de Et<sub>2</sub>O seco. De seguida, a solução foi arrefecida até -78°C com um banho de acetona/N<sub>2</sub> líquido e foram adicionados cuidadosamente 5,4 mL (1equivalente, 8,60 mmol) de uma solução 1,6M de *n*-BuLi em hexanos. Passados 15 minutos adicionaram-se cerca de 0,67 mL (1 equivalente, 8,60 mmol) de DMF seco. A reação permaneceu sob agitação a -78°C sob atmosfera de azoto durante 3h, tendo sido seguida por TLC com CHCl<sub>3</sub>/Hex (8:2) como eluente. Uma vez confirmado o consumo do material de partida, a reação foi deixada atingir a temperatura ambiente, adicionou-se

água destilada, extraiu-se 2x com  $\text{CHCl}_3$  e secou-se com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro. Após filtrar, a solução foi concentrada sob pressão reduzida e o resíduo seco na linha de vácuo, sendo então purificado por cromatografia gravítica com  $\text{CHCl}_3/\text{Hex}$  (8:2) como eluente, obtendo-se assim 1,1 g (60,9%) de 4-bromotiofeno-3-carboxaldeído (**14**) sob a forma de um óleo amarelo.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 9,95 (s, 1H, H1'), 8,16 (d,  $J = 3,4$  Hz, 1H, H2/H5), 7,36 (d,  $J = 3,4$  Hz, 1H, H2/H5).

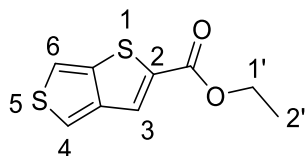
#### 4.3.6 Síntese do tioglicolato de etilo (**16**)



A um balão de fundo redondo equipado com montagem de destilação foram adicionados 4,8 g (0,2 equivalentes, 28 mmol) de ácido *p*-toluenosulfônico, 15 mL (141,35 mmol) de uma solução 70% de ácido tioglicólico (**15**) e cerca de 40 mL (5 equivalentes, 685 mmol) de etanol. A solução foi deixada a cerca de 100°C durante 40h, sendo etanol adicionado periodicamente. Ao verificar a ausência do material de partida na mistura reacional por TLC com  $\text{CHCl}_3$  como eluente, destilou-se o etanol e água restante e adicionou-se DCM e uma solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  até atingir um pH aproximadamente neutro. Após extrair 3x com DCM, a solução foi filtrada, seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e concentrada sob pressão reduzida, obtendo-se assim 13,12 g (77,2%) de um líquido incolor.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 4,19 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H, H1'), 3,25 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H, H2), 1,99 (t,  $J = 8,2$  Hz, 1H, H3), 1,28 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H, H2').

#### 4.3.7 Síntese do tieno[3,4-*b*]tiofeno-2-carboxilato de etilo (**17**)



A um balão de fundo redondo foram adicionados 100,7 mg (0,527 mmol) de 4-bromotiofeno-3-carboxaldeído (**14**), 48 mg (1,14 equivalentes, 0,603 mmol) do  $\text{CuO}$ , 116 mg (1,6 equivalentes, 0,839 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e cerca de 3 mL de DMSO. Após aquecer a solução até 60°C, foram adicionados 0,064 mL (1,1 equivalentes, 0,590 mmol) de tioglicolato de etilo (**16**). A reação foi deixada sob agitação durante 24h e, ao verificar que ainda não se tinha consumido totalmente o reagente (**14**) por TLC com Hex/ $\text{AcOEt}$  (9:1) como eluente, foram adicionados mais 0,069 mL (1,2 equivalentes, 0,105 mmol) de (**16**), 42 mg de (1 equivalente, 0,527 mmol)  $\text{CuO}$  e subiu-se a temperatura para 100°C.

Após mais 24h, parou-se a reação, adicionou-se água destilada e brine à solução e extraiu-se 5x com DCM, sendo estas fases orgânicas lavadas com brine e secas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Uma vez filtrada, a solução foi concentrada sob pressão reduzida e o sólido resultante seco na linha de vácuo. De seguida purificou-se o resíduo obtido por cromatografia gravítica com Hex/AcOEt (95:5) de modo a obter apenas 8,6 mg (7,7%) de tieno[3,4-*b*]tiofeno-2-carboxilato de etilo (**17**) puro.

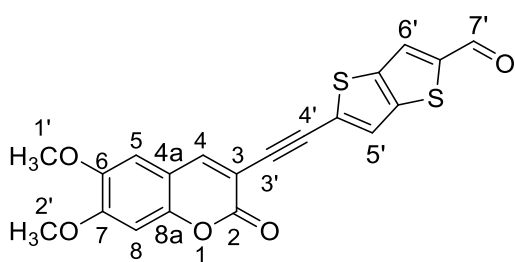
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7,70 (s, 1H, H3/H4/H6), 7,59 (d, *J* = 2,7 Hz, 1H, H3/H4/H6), 7,28 (d, *J* = 2,7 Hz, 1H, H3/H4/H6), 4,38 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H, H1'), 1,39 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H, H2').

## 4.4 Síntese de corantes

### 4.4.1 Procedimento geral da síntese dos aldeídos acoplados (**18** - **21**)

A um tubo selado de 15 mL foram adicionados, sob fluxo de N<sub>2</sub>, 0,06 equivalentes de PPh<sub>3</sub>, 0,12 equivalentes de CuI, 0,15 equivalentes de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 1 equivalente de aldeído e cerca de 6-12 mL de dioxano seco. Após alguns minutos foi adicionado 1 equivalente de etinilcumarina (**5**) e 2 equivalentes de (*i*-Pr)<sub>2</sub>NH seca e a solução foi deixada sob agitação a 45°C de um dia para o outro. Após verificar que a reação estava completa por TLC com Hex/AcOEt (7:3) como eluente, arrefeceu-se até a temperatura ambiente, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida e secou-se na linha de vácuo. O resíduo obtido foi então purificado por cromatografia *flash* com DCM/MeOH (99,8:0,02) e DCM/MeOH(99,5:0,05), resultando em todos os casos num sólido amarelo.

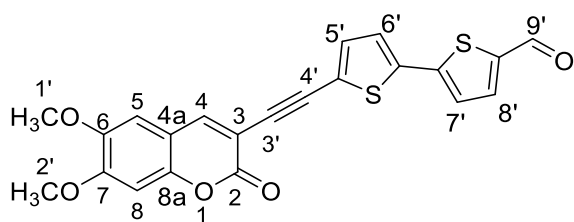
5-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2*H*-cromen-3-il)etinil)tieno[3,2-*b*]tiofeno-2-carboxaldeído (**18**):



Partindo de 104,6 mg (1 equivalente, 0,42 mmol) de 5-bromotieno[3,2-*b*]tiofeno-2-carboxaldeído (**6**) obtiveram-se 89,5 mg de 5-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2*H*-cromen-3-il)etinil)tieno[3,2-*b*]tiofeno-2-carboxaldeído (**18**) num rendimento de 51,5%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 9,99 (s, 1H, H7'), 7,92 (s, 1H, H4), 7,89 (s, 1H, H5'/H6'), 7,54 (s, 1H, H5'/H6'), 6,87 (s, 1H, H5/H8), 6,86 (s, 1H, H5/H8), 3,98 (s, 3H, H1'/H2'), 3,94 (s, 3H, H1'/H2').

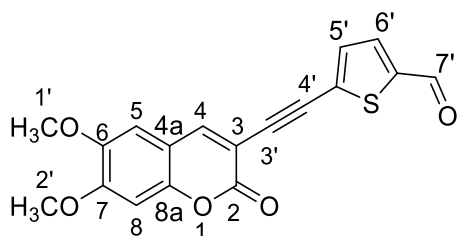
5'-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2*H*-cromen-3-il)etinil)-[2,2'-bitiofeno]-5-carboxaldeído (**19**):



Partindo de 132,8 mg (1 equivalente, 0,49 mmol) de 5-bromo-[2,2'-bitiofeno]-2-carboxaldeído obtiveram-se 89,5 mg de 5'-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)etnil)-[2,2'-bitiofeno]-5-carboxaldeído (**19**) num rendimento de 46,3%.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) 9,85 (s, 1H, H9'), 7,89 (s, 1H, H4), 7,71 (d, *J* = 4,8 Hz, 1H, H5'/H6'/H7'/H8'), 7,30 (s, 3H, H5'/H6'/H7'/H8'), 6,87 (s, 1H, H5/H8), 6,85 (s, 1H, H5/H8), 3,92 (s, 7H, H1'/H2'), 3,87 (s, 7H, H1'/H2').

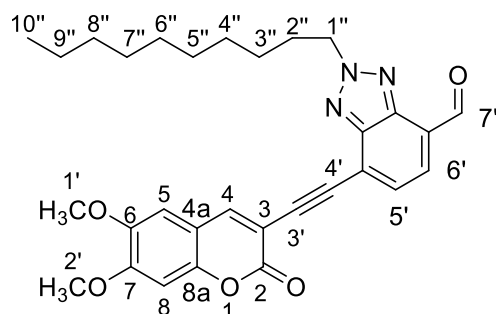
5-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)etnil)-tiofeno-2-carboxaldeído (**20**):



Partindo de 64,8 mg (1 equivalente, 0,34 mmol) de 5-bromotiofeno-2-carboxaldeído obtiveram-se 58,7 mg de 5-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)etnil)tiofeno-2-carboxaldeído (**20**) num rendimento de 50,8%.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) 9,87 (s, 1H, H7'), 7,95 (s, 1H, H4), 7,71 (d, *J* = 3,8 Hz, 1H, H5'/H6'), 7,41 (d, *J* = 3,7 Hz, 1H, H5'/H6'), 6,89 (s, 1H, H5/H8), 6,87 (s, 1H, H5/H8), 3,94 (s, 3H, H1'/H2'), 3,89 (s, 3H, H1'/H2').

2-decil-7-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)etnil)-2H-benzo[d][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído (**21**):



Partindo de 113 mg (1 equivalente, 0,31 mmol) de 7-dibromo-2-decil-2H-benzo[d][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído (**7**) obtiveram-se 42,5 mg de 2-decil-7-((6,7-



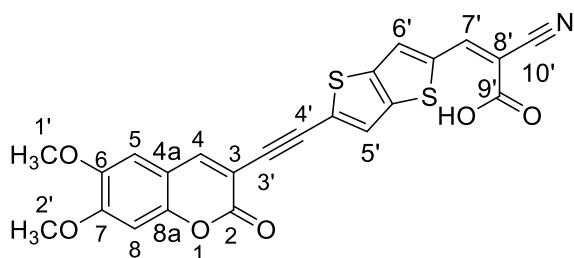
dimetoxi-2-oxo-2*H*-cromen-3-il)etnil)-2*H*-benzo[d][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído (**21**) num rendimento de 26,7%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) 10,50 (s, 1H, H7'), 8,11 (s, 1H, H4), 7,99 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H, H5'/H6'), 7,81 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H, H5'/H6'), 6,96 (s, 1H, H5/H8), 6,93 (s, 1H, H5/H8), 4,90 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, H1''), 3,99 (s, 3H, H1'/H2'), 3,94 (s, 3H, H1'/H2'), 2,26 - 2,18 (m, 2H, H2''), 1,43 - 1,30 (m, 15H, H3''-H9''), 0,90 (t, *J* = 6,4 Hz, 3H, H10'').

#### 4.4.2 Procedimento geral da síntese dos cromóforos finais (**22** - **25**)

A um balão de fundo redondo de 50 mL é adicionado 1 equivalente de aldeído, 3 equivalentes de ácido cianoacético, cerca de 5 mL de ACN seco e 2,7 equivalentes de piperidina seca. A reação permanece sob agitação e refluxo durante cerca de 24h, sendo monitorizada por TLC com DCM/MeOH (9,5:0,5) como eluente. Após terminada a reação, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o sólido lavado 3 a 5 vezes com ACN, sendo este centrifugado (4500 rpm, 10-30 minutos) várias vezes de modo a recuperar sólido. De seguida o sólido é acidificado com uma solução aquosa de HCl (10%), onde se verifica uma mudança de cor acentuada para um tom vermelho, e lavado 3 a 5 vezes com água destilada. Novamente o solvente de lavagem é centrifugado sob as mesmas condições de modo a recuperar mais algum sólido.

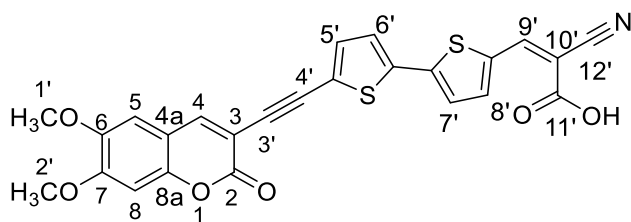
Ácido 2-ciano-3-(5-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2*H*-cromen-3-il)etnil)tieno[3,2-*b*]tiofen-2-il)acrílico (**22**):



Partindo de 15 mg (1 equivalente, 0,038 mmol) de 5-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2*H*-cromen-3-il)etnil)tieno[3,2-*b*]tiofeno-2-carboxaldeído (**18**) obtiveram-se 7,8 mg de ácido 2-ciano-3-(5-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2*H*-cromen-3-il)etnil)tieno[3,2-*b*]tiofen-2-il)acrílico (**22**) num rendimento de 44,5%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>) δ (ppm) 8,75 (sl, 1H, OH), 8,37 (s, 1H, H4/H7'), 8,28 (s, 1H, H4/H7'), 8,09 (s, 1H, H5'/H6'), 7,89 (s, 1H, H5'/H6'), 7,26 (s, 1H, H5/H8), 7,14 (s, 1H, H5/H8), 3,90 (s, 3H, H1'/H2'), 3,82 (s, 3H, H1'/H2').

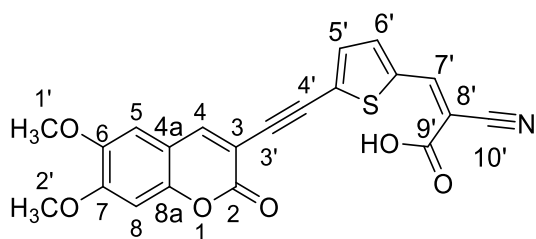
Ácido 2-ciano-3-(5'-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2*H*-cromen-3-il)etnil)-[2,2'-bitiofen]-5-il)acrílico (**23**):



Partindo de 95 mg (1 equivalente, 0,225 mmol) de 5'-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)etnil)-[2,2'-bitiofeno]-5-carboxaldeído (**19**) obtiveram-se 54,7 mg de ácido 2-ciano-3-(5'-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)etnil)-[2,2'-bitiofen]-5-il)acrílico (**23**) num rendimento de 49,7%.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMF- $d_7$ )  $\delta$  (ppm) 8,57 (s, 1H, H4/H9'), 8,38 (s, 1H, H4/H9'), 8,08 (d,  $J$  = 3,5 Hz, 1H, H5'/H6'/H7'/H8'), 7,73 (d,  $J$  = 3,7 Hz, 1H, H5'/H6'/H7'/H8'), 7,70 (d,  $J$  = 4,0 Hz, 1H, H5'/H6'/H7'/H8'), 7,53 (d,  $J$  = 4,5 Hz, 1H, H5'/H6'/H7'/H8'), 7,37 (s, 1H, H5/H8), 7,15 (s, 1H, H5/H8), 4,02 (s, 3H, H1'/H2'), 3,92 (s, 3H, H1'/H2').

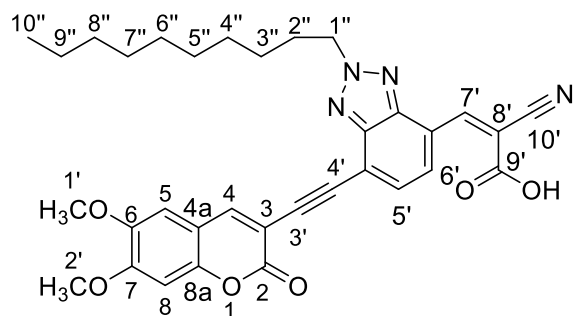
Ácido 2-ciano-3-(5'-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)etnil)-tiofen-2-il)acrílico (**24**):



Partindo de 28,1 mg (1 equivalente, 0,083 mmol) de 5'-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)etnil)tiofeno-2-carboxaldeído (**20**) obtiveram-se 17,7 mg de ácido 2-ciano-3-(5'-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)etnil)-tiofen-2-il)acrílico (**24**) num rendimento de 52,7%.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) 8,50 (s, 1H, H4/H7'), 8,36 (s, 1H, H4/H7'), 7,98 (d,  $J$  = 3,8 Hz, 1H, H5'/H6'), 7,57 (d,  $J$  = 3,9 Hz, 1H, H5'/H6'), 7,22 (s, 1H, H5/H8), 7,11 (s, 1H, H5/H8), 3,89 (s, 3H, H1'/H2'), 3,81 (s, 3H, H1'/H2').

Ácido 2-ciano-3-(2-decil-7'-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2H-cromen-3-il)etnil)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)acrílico (**25**):



Partindo de 51,7 mg (1 equivalente, 0,100 mmol) de 2-decil-7-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2*H*-cromen-3-il)etinil)-2*H*-benzo[d][1,2,3]triazole-4-carboxaldeído (**21**) obtiveram-se 8,9 mg de ácido 2-ciano-3-(2-decil-7-((6,7-dimetoxi-2-oxo-2*H*-cromen-3-il)etinil)-2*H*-benzo[d][1,2,3]triazol-4-il)acrílico (**25**) num rendimento de 15,2%.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, DMF-*d*<sup>7</sup>) δ (ppm) 8,92 (s, 1H, H4/H7'), 8,55 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, H5'/H6'), 8,46 (s, 1H, H4/H7'), 7,97 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, H5'/H6'), 7,42 (s, 1H, H5/H8), 7,17 (s, 1H, H5/H8), 4,95 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H, H1''), 4,04 (s, 3H, H1'/H2'), 3,93 (s, 3H, H1'/H2'), 2,22 - 2,15 (m, 2H, H2''), 1,44 - 1,14 (m, 20H, H3'-H9'), 0,85 (t, *J* = 6,4 Hz, 5H, H10').

## Bibliografia

1. Agency, I.E., *World Energy Statistics 2018*. 2018.
2. Tsao, J., N. Lewis, and G. Crabtree. *Solar FAQs*. 2006 [cited 2019 13 August].
3. Nelson, J., *The Physics of Solar Cells*. The Physics of Solar Cells. 2003: Imperial College Press. 384.
4. Basola, B.M. and B. McCandless, *Brief review of cadmium telluride-based photovoltaic technologies*. J. Photon. Energy, 2014. **4**: p. 11.
5. Ramanujam, J. and U.P. Singh, *Copper indium gallium selenide based solar cells - a review*. Energ. Environ. Sci., 2017. **10**(6): p. 1306-1319.
6. Stamford, L. and A. Azapagic, *Environmental impacts of copper indium gallium-selenide (CIGS) photovoltaics and the elimination of cadmium through atomic layer deposition*. Sci. Total Environ., 2019. **688**: p. 1092-1101.
7. Zeng, C., et al., *Cadmium telluride (CdTe) and cadmium selenide (CdSe) leaching behavior and surface chemistry in response to pH and O<sub>2</sub>*. J. Environ. Manage., 2015. **154**: p. 78-85.
8. Oregan, B. and M. Gratzel, *A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films*. Nature, 1991. **353**(6346): p. 737-740.
9. Gerischer, H. and H. Tributsch, *Elektrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen*. Berich. Bunsen. Gesell., 1968. **72**(3): p. 437-445.
10. Toyoda, T., et al., *Outdoor performance of large scale DSC modules*. J. Photoch. Photobio. A, 2004. **164**(1-3): p. 203-207.
11. Hinsch, A., et al., *Dye solar modules for facade applications: Recent results from project ColorSol*. Sol. Energy. Mat. Sol. C., 2009. **93**(6-7): p. 820-824.
12. Sharma, K., V. Sharma, and S.S. Sharma, *Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status*. Nanoscale Res. Lett., 2018. **13**.
13. Gueymard, C.A., D. Myers, and K. Emery, *Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing*. Sol. Energy, 2002. **73**(6): p. 443-467.
14. Jose, R., V. Thavasi, and S. Ramakrishna, *Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells*. J. Am. Ceram. Soc., 2009. **92**(2): p. 289-301.
15. Pagliaro, M., et al., *Nanochemistry aspects of titania in dye-sensitized solar cells*. Energ. Environ. Sci., 2009. **2**(8): p. 838-844.
16. Nazeeruddin, M.K., et al., *Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes*. J. Am. Chem. Soc., 1993. **115**(14): p. 6382-6390.
17. Kusama, H., M. Kurashige, and H. Arakawa, *Influence of nitrogen-containing heterocyclic additives in I<sup>-</sup>/I<sup>-</sup>3(-) redox electrolytic solution on the performance of Ru-dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell*. J. Photoch. Photobio. A, 2005. **169**(2): p. 169-176.
18. Marinado, T., et al., *Rhodanine dyes for dye-sensitized solar cells: spectroscopy, energy levels and photovoltaic performance*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2009. **11**(1): p. 133-141.
19. Aghazada, S. and M.K. Nazeeruddin, *Ruthenium Complexes as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells*. Inorganics, 2018. **6**(2): p. 34.
20. Nazeeruddin, M.K., et al., *Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(48): p. 16835-16847.
21. Ning, Z.J. and H. Tian, *Triarylamine: a promising core unit for efficient photovoltaic materials*. Chem. Commun., 2009(37): p. 5483-5495.
22. Xu, M.F., et al., *Energy-Level and Molecular Engineering of Organic D-π-A Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells*. J. Phys. Chem. C, 2008. **112**(49): p. 19770-19776.

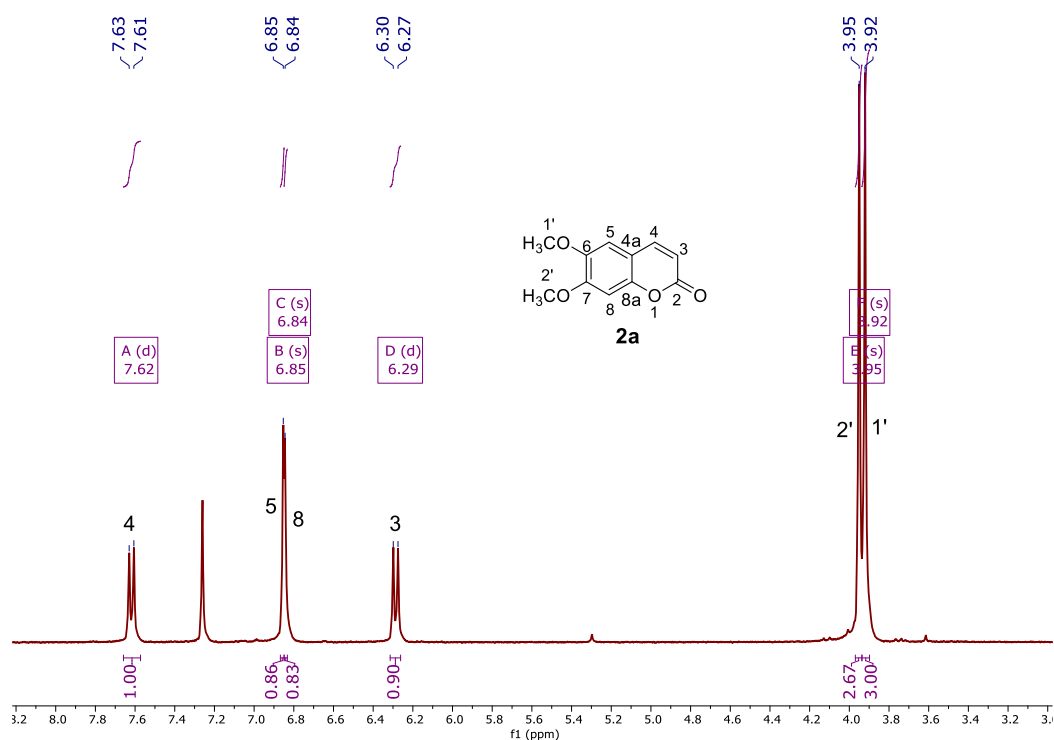
23. Martins, S., et al., *Styryl and phenylethynyl based coumarin chromophores for dye sensitized solar cells*. J. Photoch. Photobio. A, 2018. **353**: p. 564-569.
24. Mishra, A., M.K.R. Fischer, and P. Bauerle, *Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules*. Angew. Chem. Int. Edit., 2009. **48**(14): p. 2474-2499.
25. Cid, J.J., et al., *Molecular cosensitization for efficient panchromatic dye-sensitized solar cells*. Angew. Chem. Int. Edit., 2007. **46**(44): p. 8358-8362.
26. Tatay, S., et al., *Kinetic competition in liquid electrolyte and solid-state cyanine dye sensitized solar cells*. J. Mater. Chem., 2007. **17**(29): p. 3037-3044.
27. Forneli, A., et al., *The role of para-alkyl substituents on meso-phenyl porphyrin sensitised TiO<sub>2</sub> solar cells: control of the e(TiO<sub>2</sub>)/electrolyte(+) recombination reaction*. J. Mater. Chem., 2008. **18**(14): p. 1652-1658.
28. Liu, W.H., et al., *Simple organic molecules bearing a 3,4-ethylenedioxythiophene linker for efficient dye-sensitized solar cells*. Chem. Commun., 2008(41): p. 5152-5154.
29. Kim, D., et al., *Efficient organic sensitizers containing benzo cd indole: Effect of molecular isomerization for photovoltaic properties*. J. Photoch. Photobio. A, 2009. **201**(2-3): p. 102-110.
30. Ren, Y.M., et al., *A Stable Blue Photosensitizer for Color Palette of Dye-Sensitized Solar Cells Reaching 12.6% Efficiency*. J. Am. Chem. Soc., 2018. **140**(7): p. 2405-2408.
31. Lanke, S.K. and N. Sekar, *Coumarin Push-Pull NLOphores with Red Emission: Solvatochromic and Theoretical Approach*. J. Fluoresc., 2016. **26**(3): p. 949-962.
32. Wagner, B.D., *The Use of Coumarins as Environmentally-Sensitive Fluorescent Probes of Heterogeneous Inclusion Systems*. Molecules, 2009. **14**(1): p. 210-237.
33. Peng, S., et al., *Acquiring High-Performance Deep-Blue OLED Emitters through an Unexpected Blueshift Color-Tuning Effect Induced by Electron-Donating -OMe Substituents*. Chem-Eur. J., 2018. **24**(32): p. 8056-8060.
34. Liu, X.G., et al., *Molecular Origins of Optoelectronic Properties in Coumarin Dyes: Toward Designer Solar Cell and Laser Applications*. J. Phys. Chem. A, 2012. **116**(1): p. 727-737.
35. Torres, E., et al., *Coumarin dye with ethynyl group as pi-spacer unit for dye sensitized solar cells*. J. Photoch. Photobio. A, 2015. **310**: p. 1-8.
36. Gordo, J., et al., *Convenient Synthesis of 3-Vinyl and 3-Styryl Coumarins*. Org. Lett., 2011. **13**(19): p. 5112-5115.
37. Choi, H., et al., *Synthesis of novel organic dyes containing coumarin moiety for solar cell*. B. Kor. Chem. Soc., 2007. **28**(11): p. 1973-1979.
38. Hara, K., et al., *Oligothiophene-containing coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(32): p. 15476-15482.
39. Woo, S.-Y., et al., *Anti-melanin deposition activity and active constituents of Jatropha multifida stems*. J. Nat. Med., 2019. **73**(4): p. 805-813.
40. Martins, S.M.A., P.C.S. Branco, and A. Pereira, *An Efficient Methodology for the Synthesis of 3-Styryl Coumarins*. J. Braz. Chem. Soc., 2012. **23**(4): p. 688-693.
41. Lente, G., et al., *One- Versus Two-Electron Oxidation with Peroxomonosulfate Ion: Reactions with Iron(II), Vanadium(IV), Halide Ions, and Photoreaction with Cerium(III)*. Inorg. Chem., 2009. **48**(4): p. 1763-1773.
42. Chinchilla, R. and C. Najera, *The sonogashira reaction: A booming methodology in synthetic organic chemistry*. Chem. Rev., 2007. **107**(3): p. 874-922.
43. Amatore, C. and A. Jutand, *Anionic Pd(0) and Pd(II) intermediates in palladium-catalyzed Heck and cross-coupling reactions*. Accounts Chem. Res., 2000. **33**(5): p. 314-321.
44. Wang, X.B., et al., *Mechanistic Insights into the Copper-Cocatalyzed Sonogashira Cross-Coupling Reaction: Key Role of an Anion*. Organometallics, 2017. **36**(5): p. 1042-1048.

45. Minami, T., et al., *3-Vinylcoumarins and 3-vinylchromenes as dienes - Application to the synthesis of 3,4-fused coumarins and chromenes*. J. Org. Chem., 1992. **57**(1): p. 167-173.
46. Wessig, P. and G. Muller, *The dehydro-Diels-Alder reaction*. Chem. Rev., 2008. **108**(6): p. 2051-2063.
47. Bucher, J.E., *The acids of the phenylpropionic series and their condensation to naphthalene derivatives*. J. Am. Chem. Soc., 1910. **32**: p. 212-221.
48. Wessig, P., A. Matthes, and C. Pick, *The photo-dehydro-Diels-Alder (PDDA) reaction*. Org. Biomol. Chem., 2011. **9**(22): p. 7599-7605.
49. Limin, W., et al., *Fluorescent nucleoside and preparation method thereof*. 2017, Shanghai Zhaowei Science And Technology Co., Ltd.; East China University of Science and Technology; Wang Limin; Zhao Kai; Yao Feng; Xiong Jingjing; Tian He; Han Jianwei. p. 5.
50. Liang, Y., Y.X. Xie, and J.H. Li, *Modified palladium-catalyzed sonogashira cross-coupling reactions under copper-, amine-, and solvent-free conditions*. J. Org. Chem., 2006. **71**(1): p. 379-381.
51. Jiblaoui, A., et al., *An easy one-pot desilylation/copper-free Sonogashira cross-coupling reaction assisted by tetra-butylammonium fluoride (TBAF): synthesis of highly pi-conjugated porphyrins*. Tetrahedron, 2013. **69**(25): p. 5098-5103.
52. Glaser, C., *Beiträge zur Kenntniss des Acetenylbenzols*. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1869. **2**(1): p. 422-424.
53. El-Deen, I.M., *A novel synthesis of coumarin derivatives*. Chin. J. Chem., 1998. **16**(6): p. 528-532.
54. Schnurch, M., et al., *Halogen dance reactions - A review*. Chem. Soc. Rev., 2007. **36**(7): p. 1046-1057.
55. Raposo, M.M.M., et al., *Synthesis, Fluorescence, and Two-Photon Absorption Properties of Push-Pull 5-Arylthieno 3,2-b thiophene Derivatives*. Eur. J. Org. Chem., 2016(31): p. 5263-5273.
56. Icli, M., et al., *Donor-Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance*. Chem. Mat., 2010. **22**(13): p. 4034-4044.
57. Zhang, L.J., et al., *Bulk-Heterojunction Solar Cells with Benzotriazole-Based Copolymers as Electron Donors: Largely Improved Photovoltaic Parameters by Using PFN/A1 Bilayer Cathode*. Macromolecules, 2010. **43**(23): p. 9771-9778.
58. Cui, Y., et al., *Incorporating Benzotriazole Moiety to Construct D-A-pi-A Organic Sensitizers for Solar Cells: Significant Enhancement of Open-Circuit Photovoltage with Long Alkyl Group*. Chem. Mat., 2011. **23**(19): p. 4394-4401.
59. Nesmeyanov, A.N., et al., *NMR studies of tautomerism of benzotriazole*. Tetrahedron, 1969. **25**(19): p. 4667-4670.
60. Keller, N., et al., *Oligothiophene-Bridged Conjugated Covalent Organic Frameworks*. J. Am. Chem. Soc., 2017. **139**(24): p. 8194-8199.
61. Hawkins, D.W., et al., *Synthesis of Thieno-[2,3-b]-thiophene, Thieno-[3,2-b]-thiophene and Thieno-[3,4-b]-thiophene and Thieno-[3',2':4,5]-thieno[3,2-d]pyrimidin-7(6H)-one, Thieno-[2',3':4,5]-thieno[3,2-d]pyrimidin-7(6H)-one and Thieno-[3',4':4,5]-thieno[3,2-d]pyrimidin-7(6H)-one starting from thiophene*. J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1, 1994(19): p. 2735-2743.
62. Brogdon, P., et al., *A Computational and Experimental Study of Thieno[3,4-b]thiophene as a Proaromatic pi-Bridge in Dye-Sensitized Solar Cells*. Chem.-Eur. J., 2016. **22**(2): p. 694-703.
63. Deng, H.Q., et al., *One-Pot Three-Component Tandem Polymerization Toward Functional Poly(arylene thiophenylene) with Aggregation-Enhanced Emission Characteristics*. Macromolecules, 2014. **47**(15): p. 4920-4929.

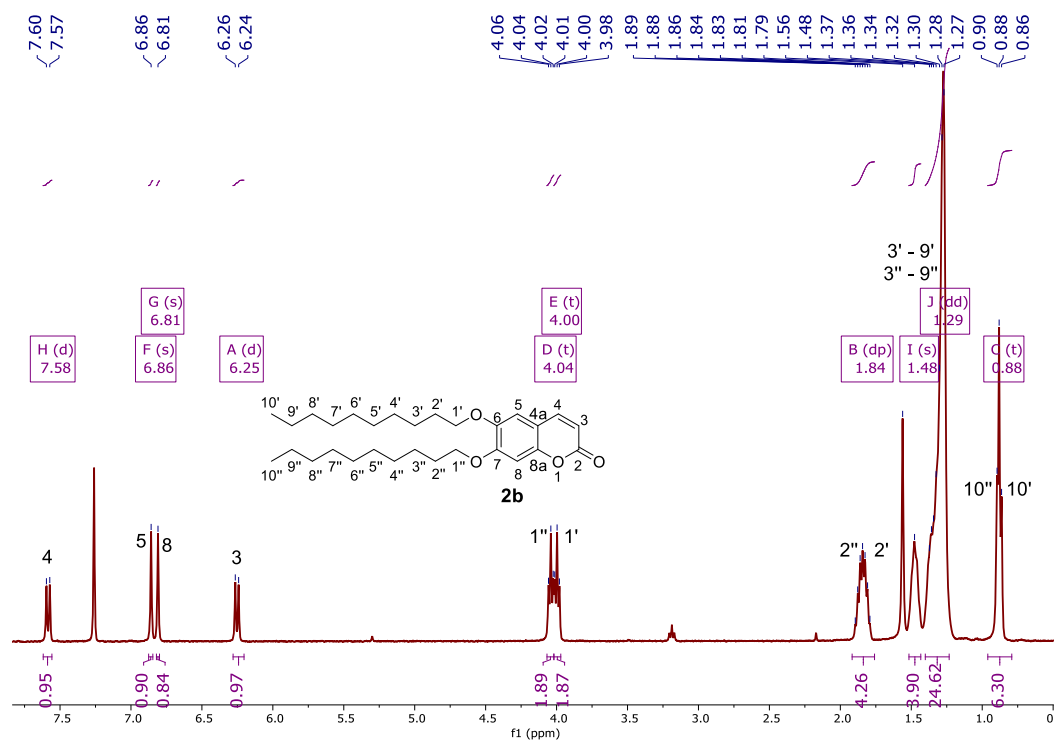
64. Dalessandro, E.V., et al., *Mechanism of the Piperidine-Catalyzed Knoevenagel Condensation Reaction in Methanol: The Role of Iminium and Enolate Ions*. J. Phys. Chem. B, 2017. **121**(20): p. 5300-5307.
65. Almenningen, A., O. Bastiansen, and P. Svendsas, *Electron Diffraction Studies of 2,2'-Dithienyl Vapour*. Acta Chemica Scandinavica, 1958. **12**(8): p. 1671-1674.
66. Kim, S., et al., *Synthesis of conjugated organic dyes containing alkyl substituted thiophene for solar cell*. Tetrahedron, 2007. **63**(46): p. 11436-11443.
67. Chiu, C.C., et al., *Effects of Internal Electron-Withdrawing Moieties in D-A- $\pi$ -A Organic Sensitizers on Photophysical Properties for DSSCs: A Computational Study*. ACS Omega, 2018. **3**(1): p. 433-445.
68. Bradley, D., G. Williams, and M. Lawton, *Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants*. J. Org. Chem., 2010. **75**(24): p. 8351-8354.
69. Still, W.C., M. Kahn, and A. Mitra, *Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution*. J. Org. Chem., 1978. **43**(14): p. 2923-2925.
70. Pinto, A.L., et al., *Catechol versus carboxyl linkage impact on DSSC performance of synthetic pyranoflavylum salts*. Dyes Pigment., 2019. **170**: p. 7.

## Anexos

### Anexo 1 - Espectro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **2a**

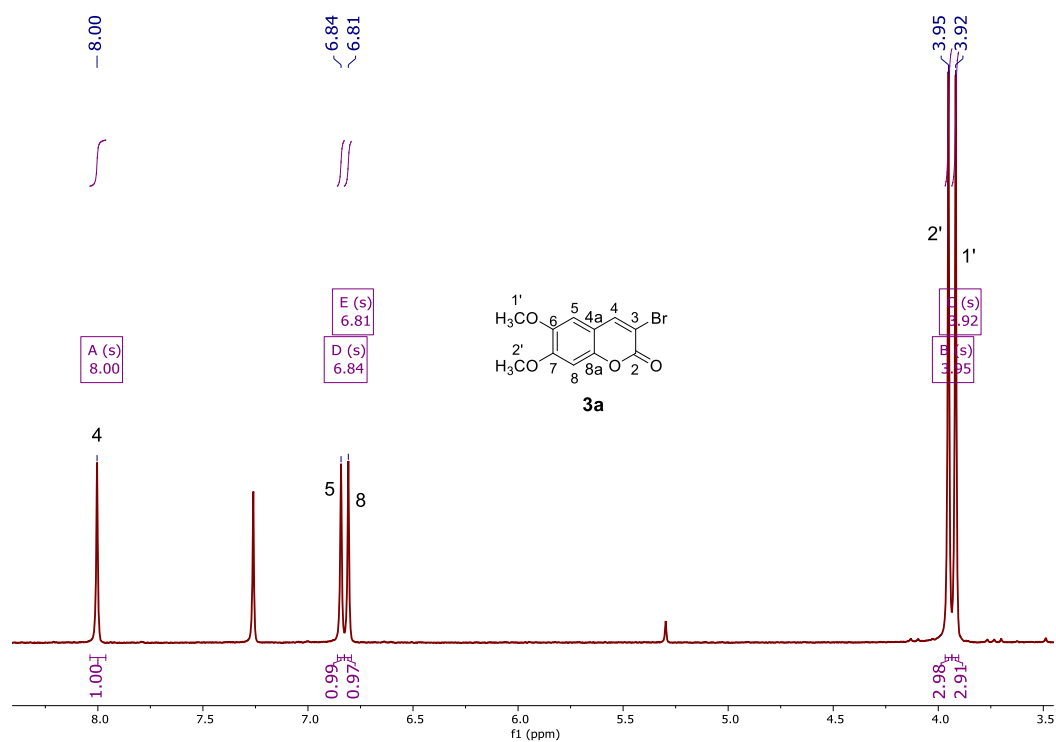


### Anexo 2 - Espectro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **2b**

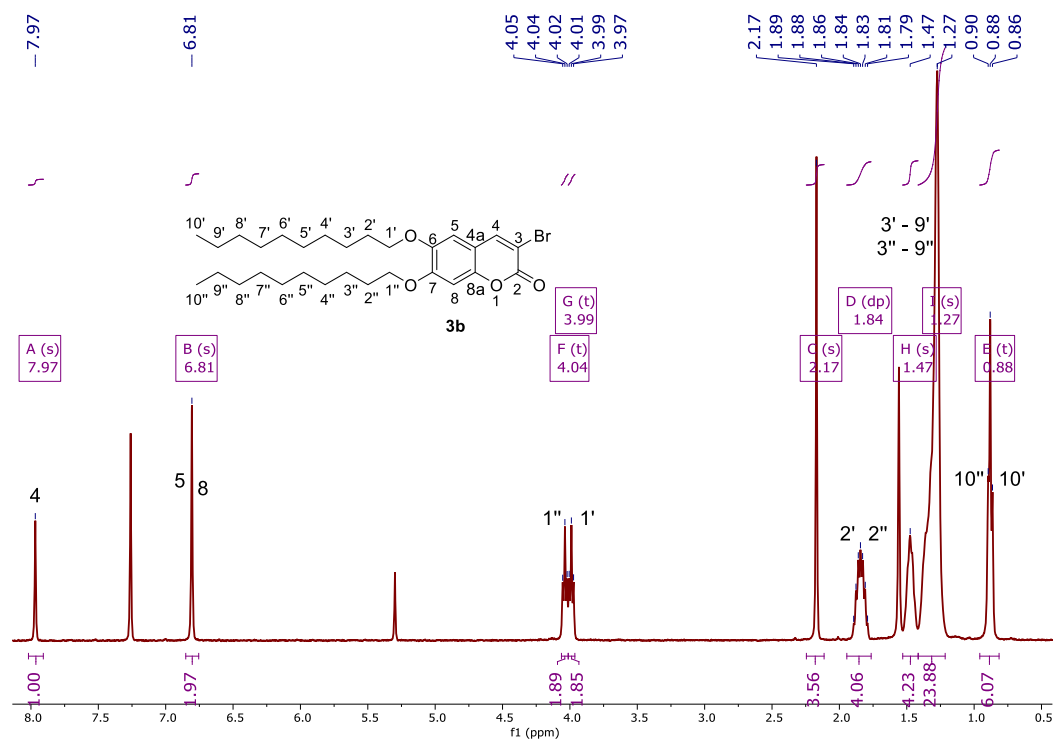




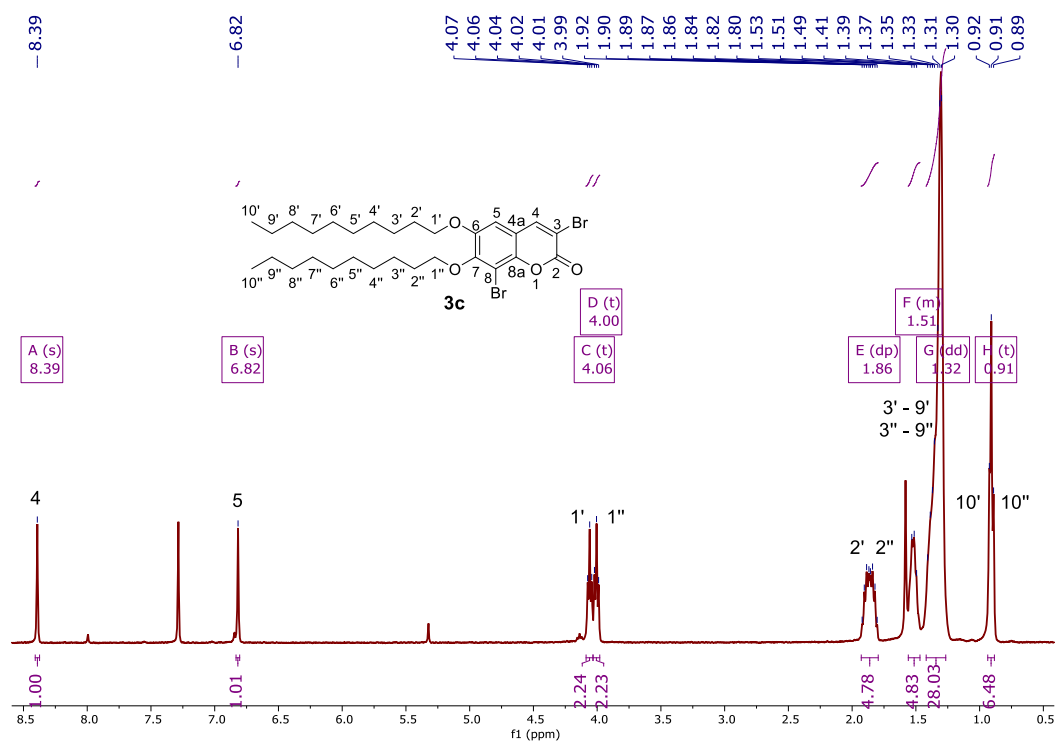
### Anexo 3 - Espectro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **3a**



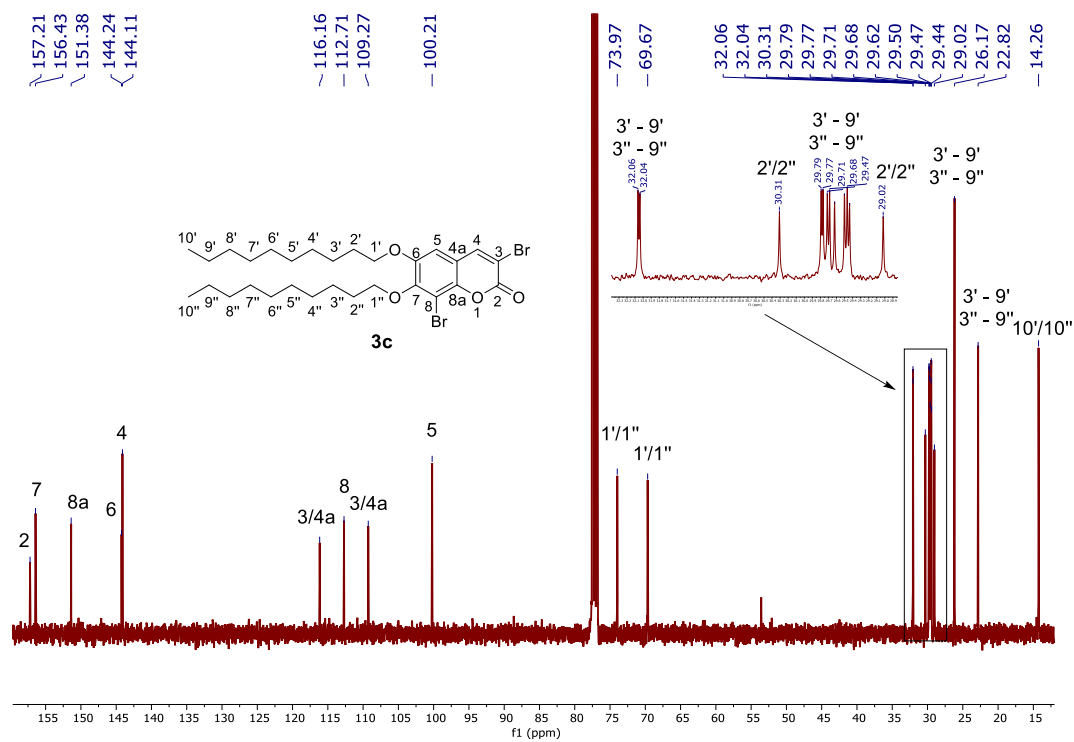
### Anexo 4 - Espectro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **3b**



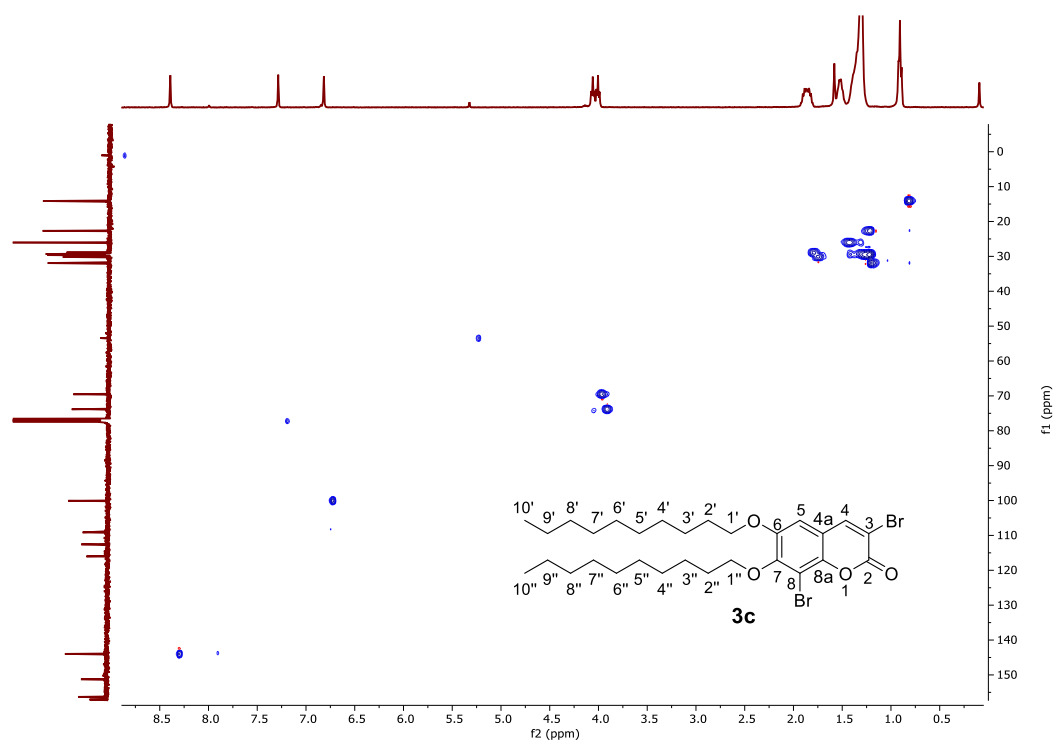
## Anexo 5 - Espectro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **3c**



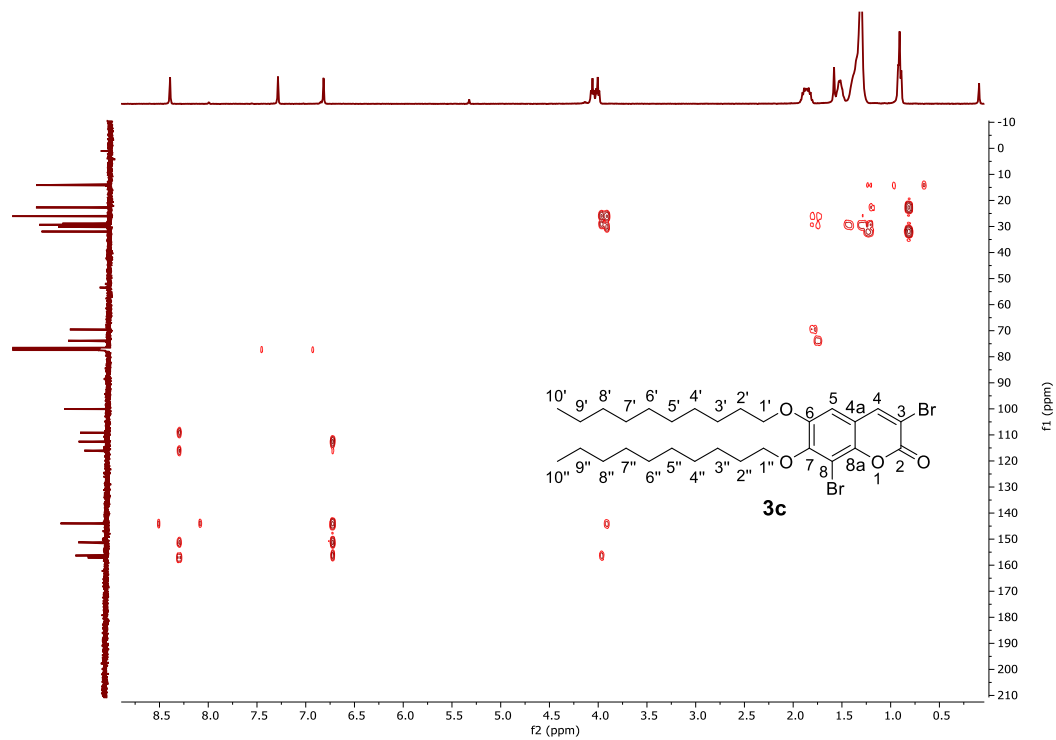
## Anexo 6 - Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN do composto **3c**



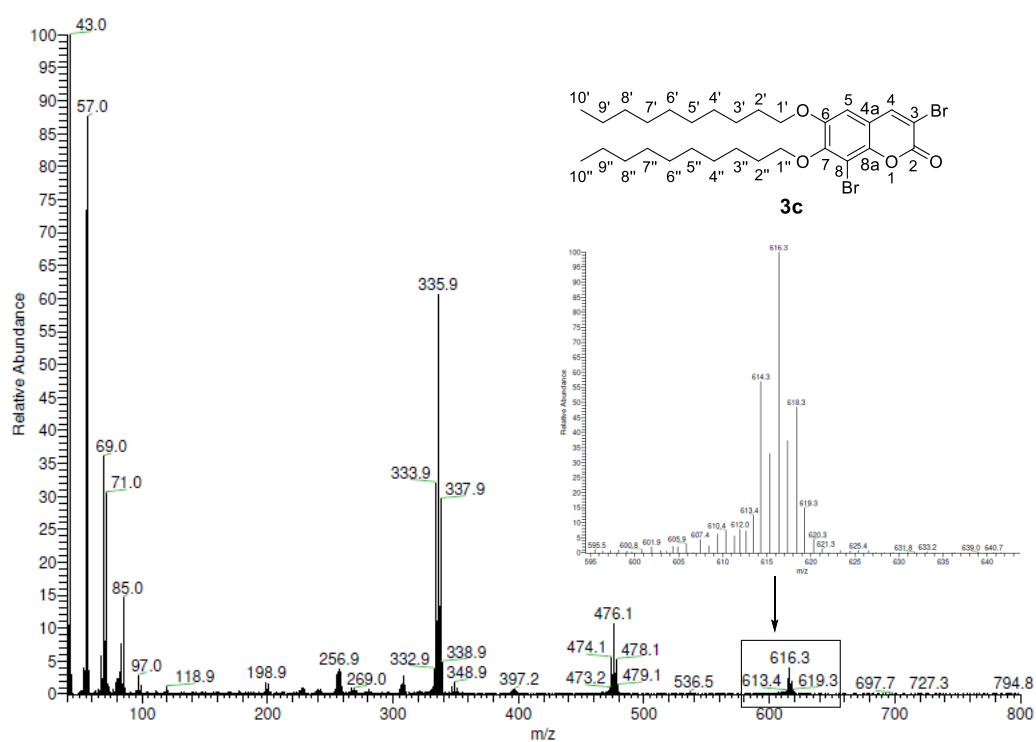
## Anexo 7 - Espectro bidimensional HSQC do composto **3c**



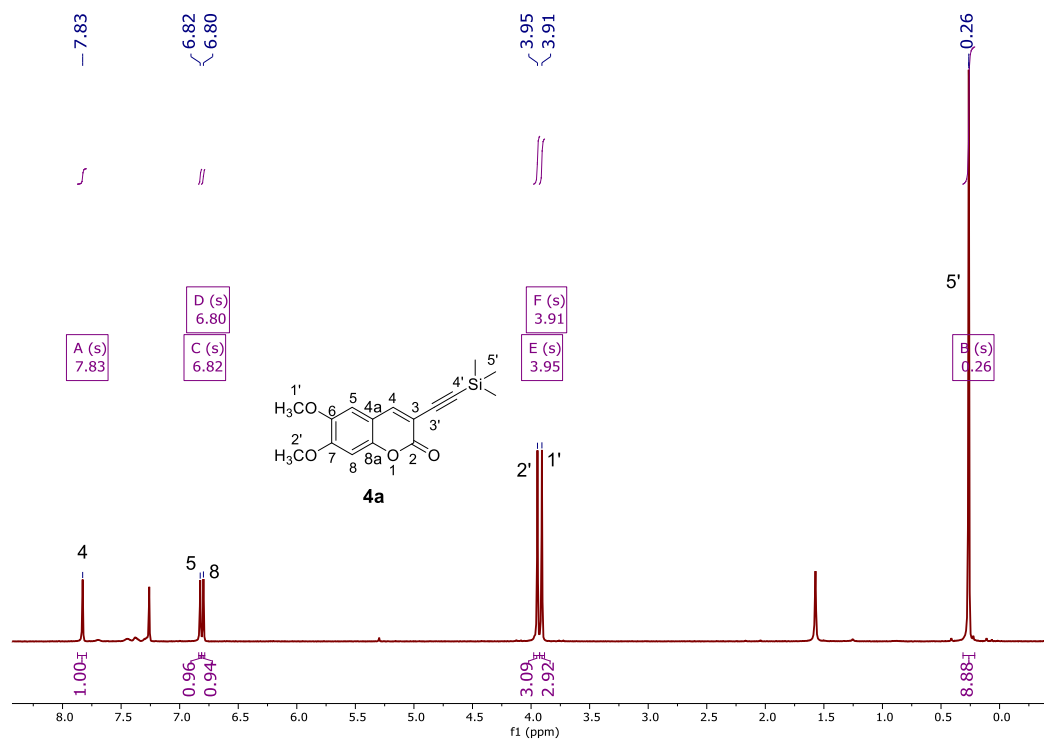
## Anexo 8 - Espectro bidimensional HMBC do composto **3c**



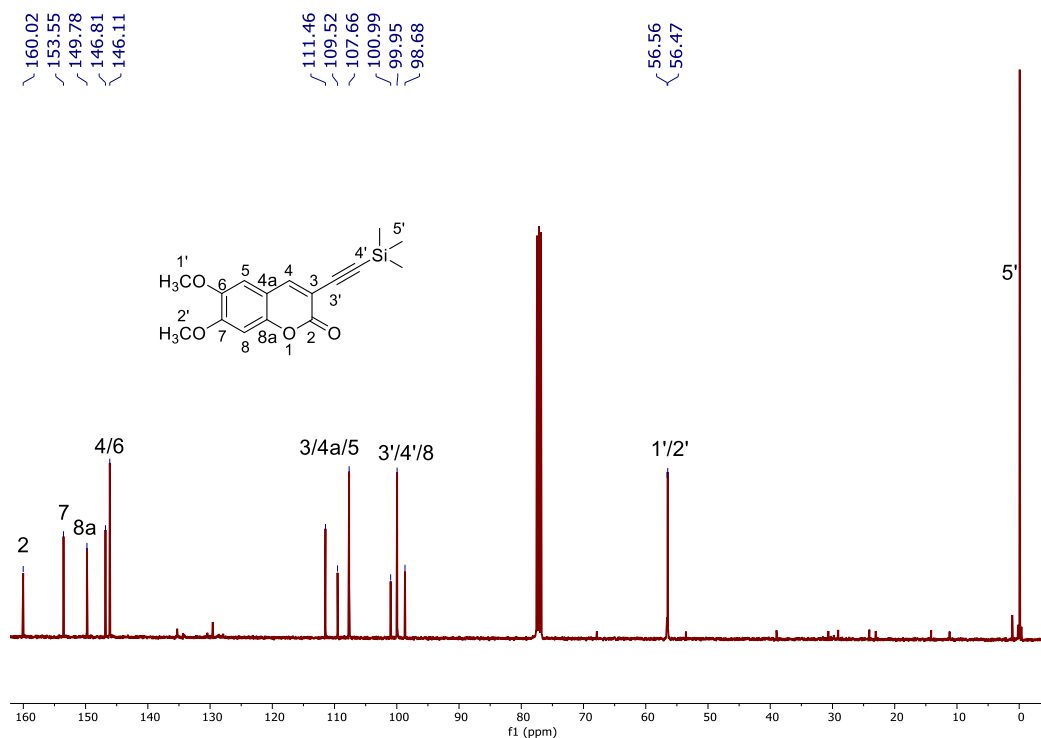
## Anexo 9 – Espetro de massa do composto **3c**



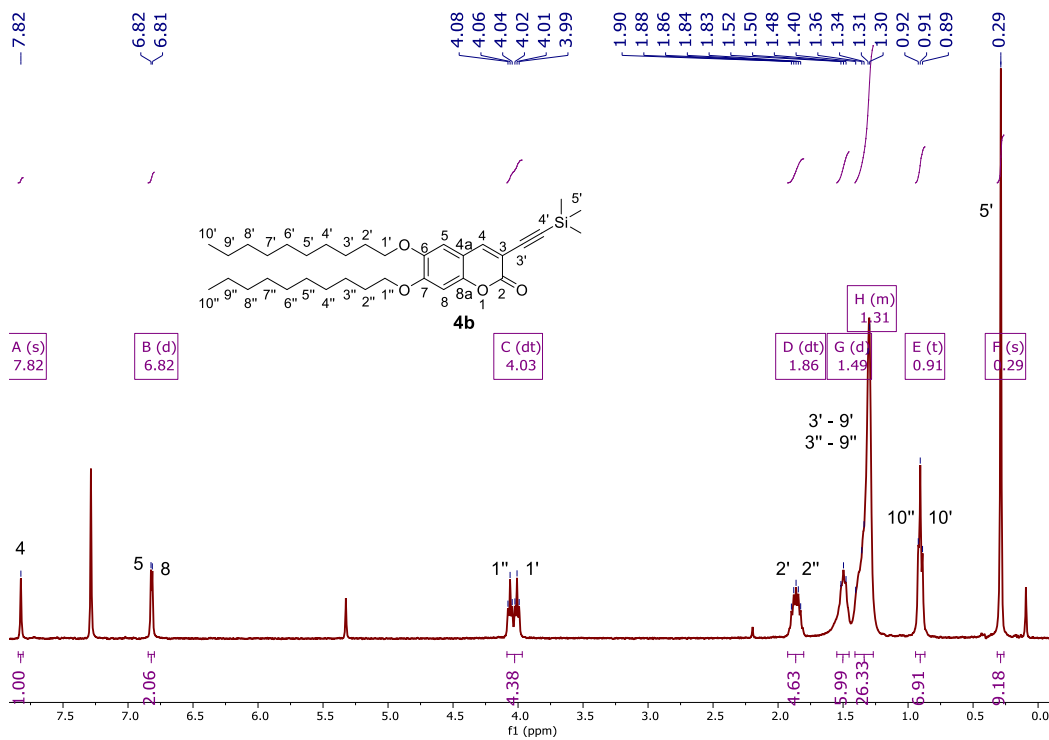
## Anexo 10 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **4a**



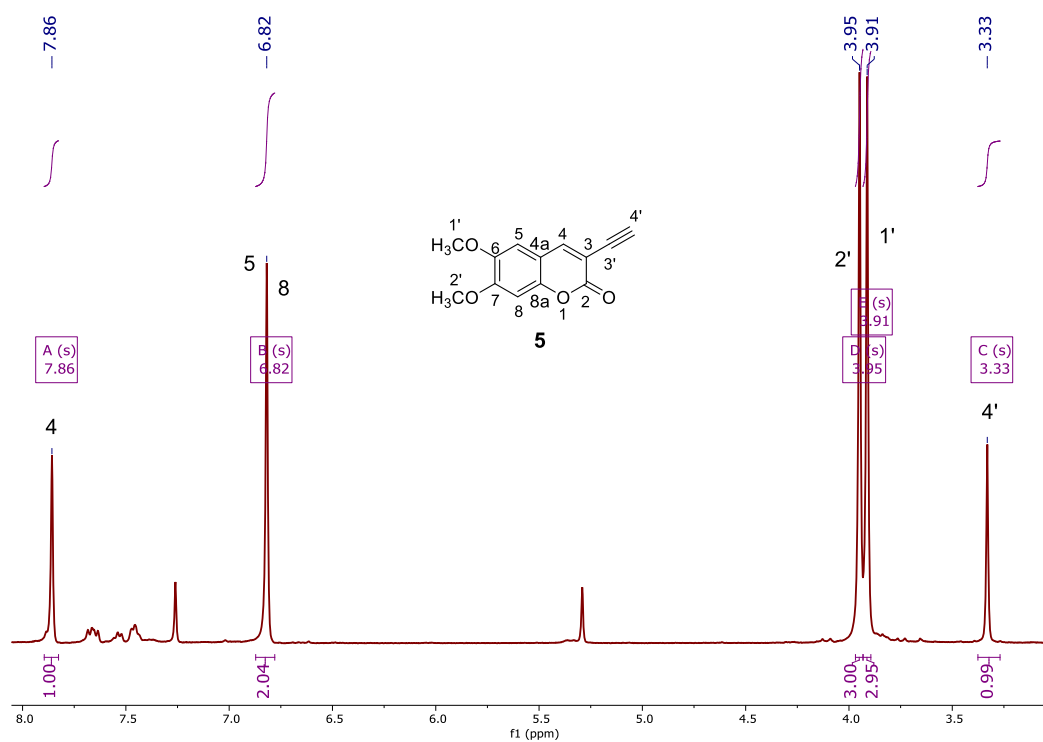
## Anexo 11 - Espetro de $^{13}\text{C}$ -RMN do composto **4a**



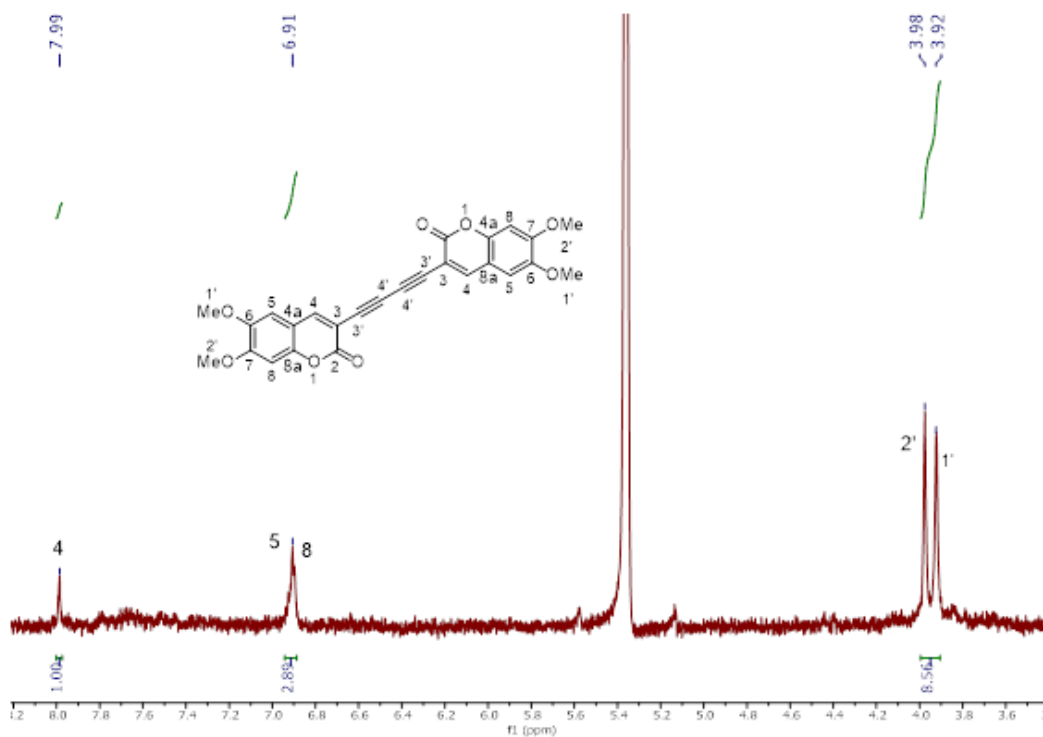
## Anexo 12 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **4b**



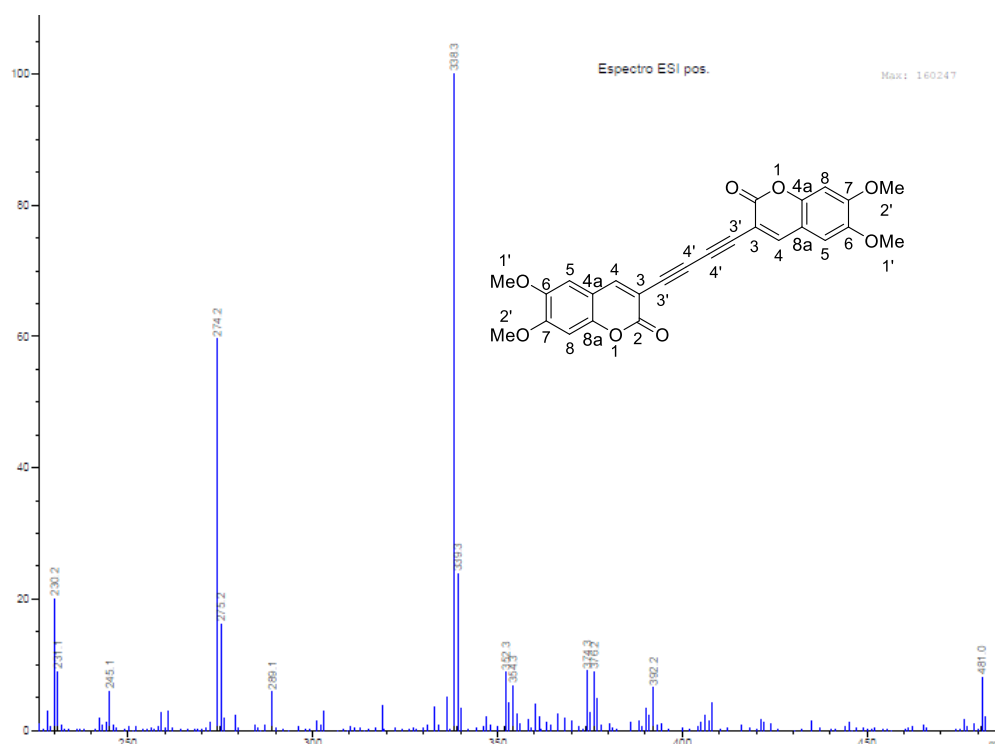
## Anexo 13 - Espectro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **5**



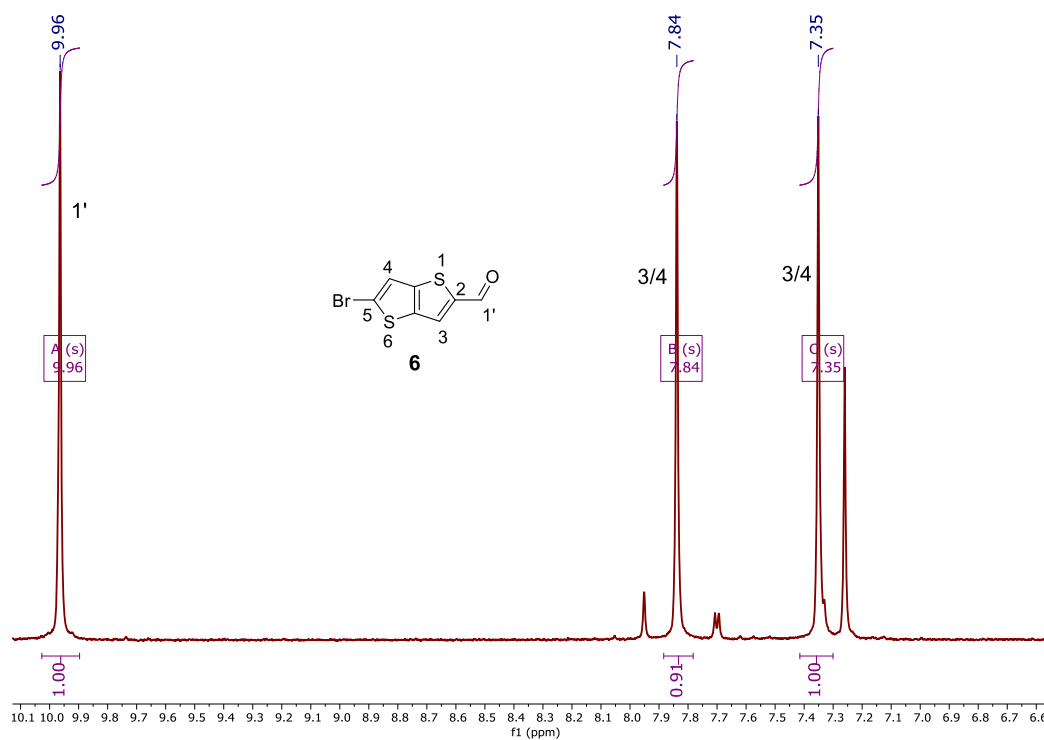
## Anexo 14 - Espectro de $^1\text{H}$ -RMN do composto homocoplado



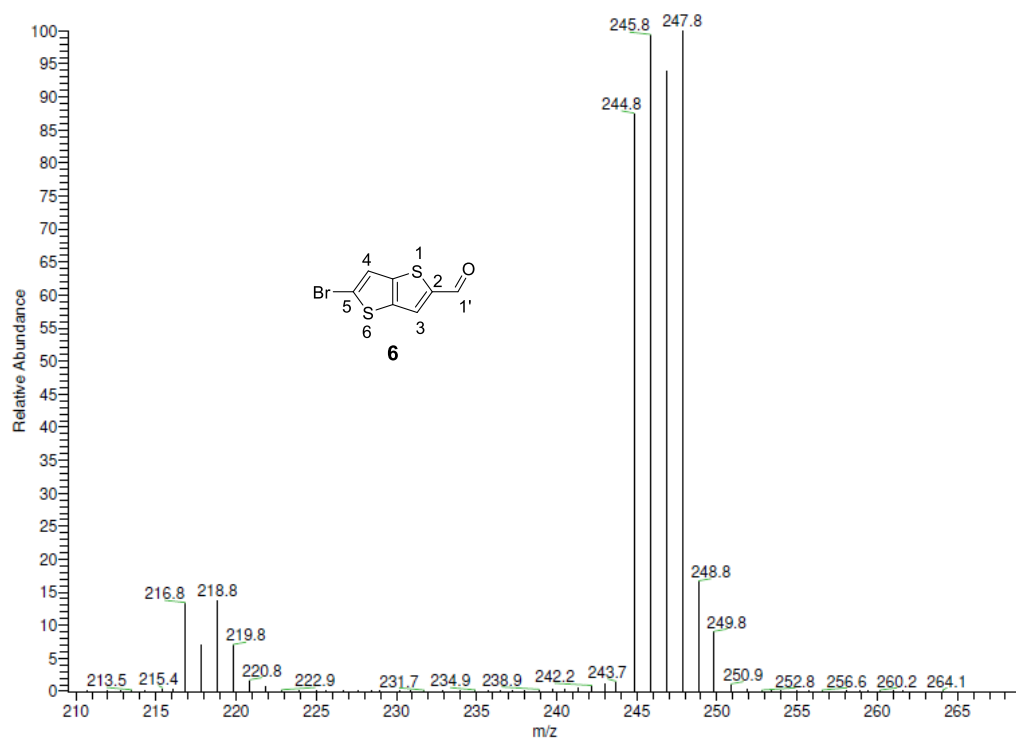
## Anexo 15 - Espetro de massa do composto homoacoplado



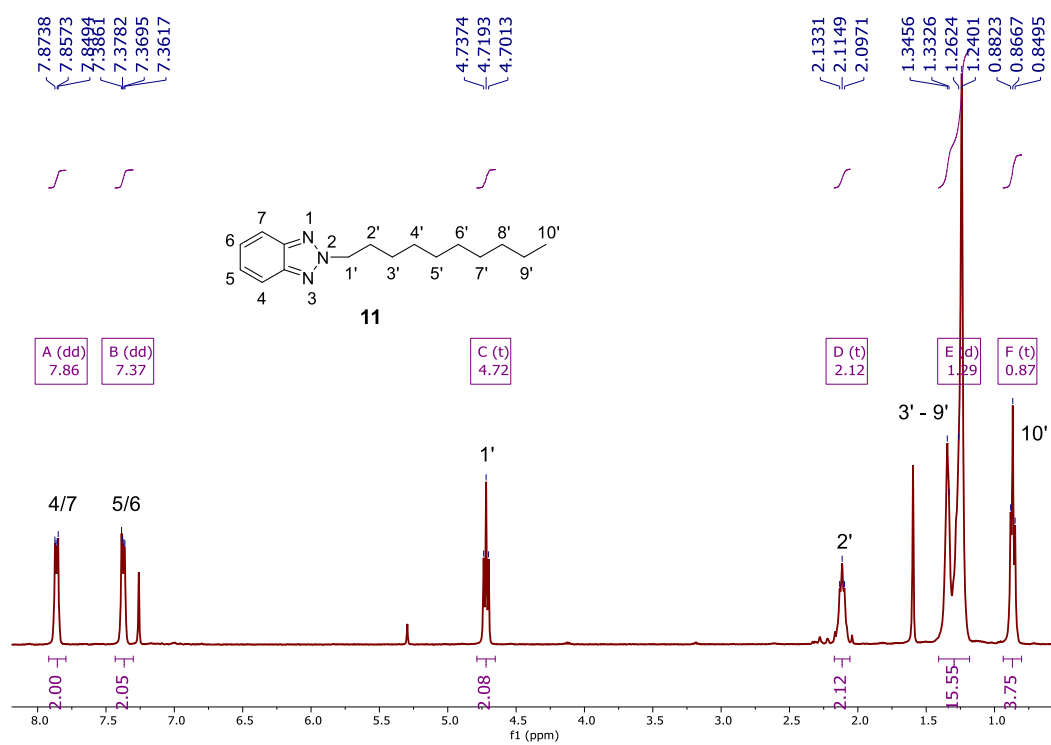
## Anexo 16 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **6**



## Anexo 17 - Espetro de massa do composto **6**

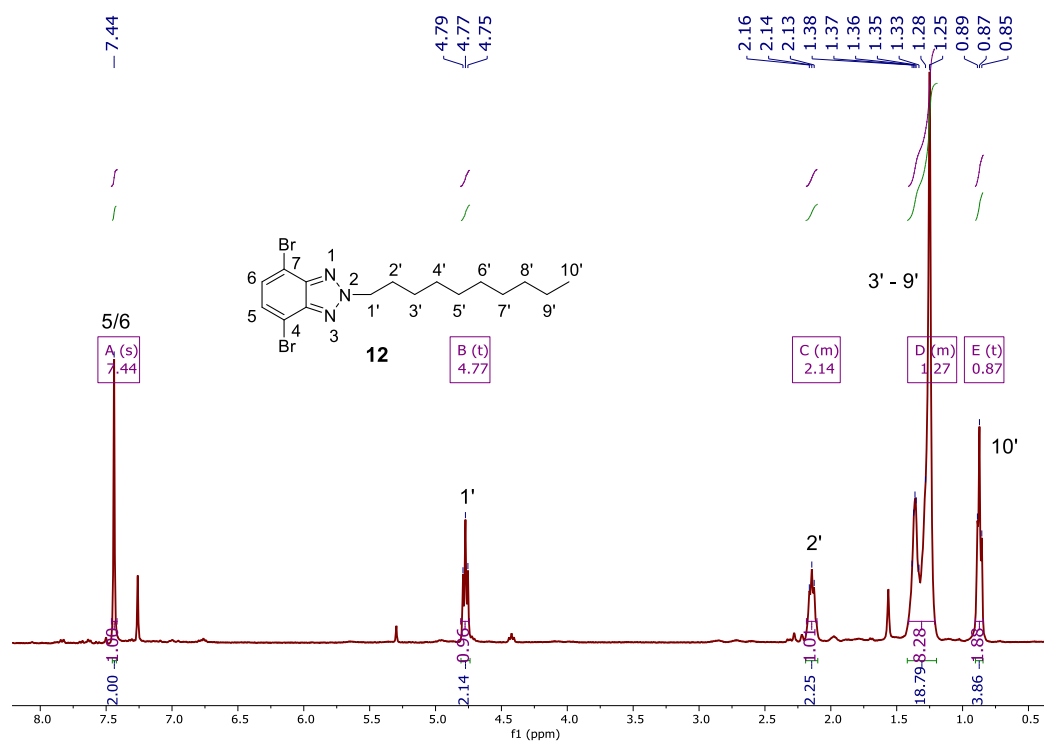


## Anexo 18 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **11**

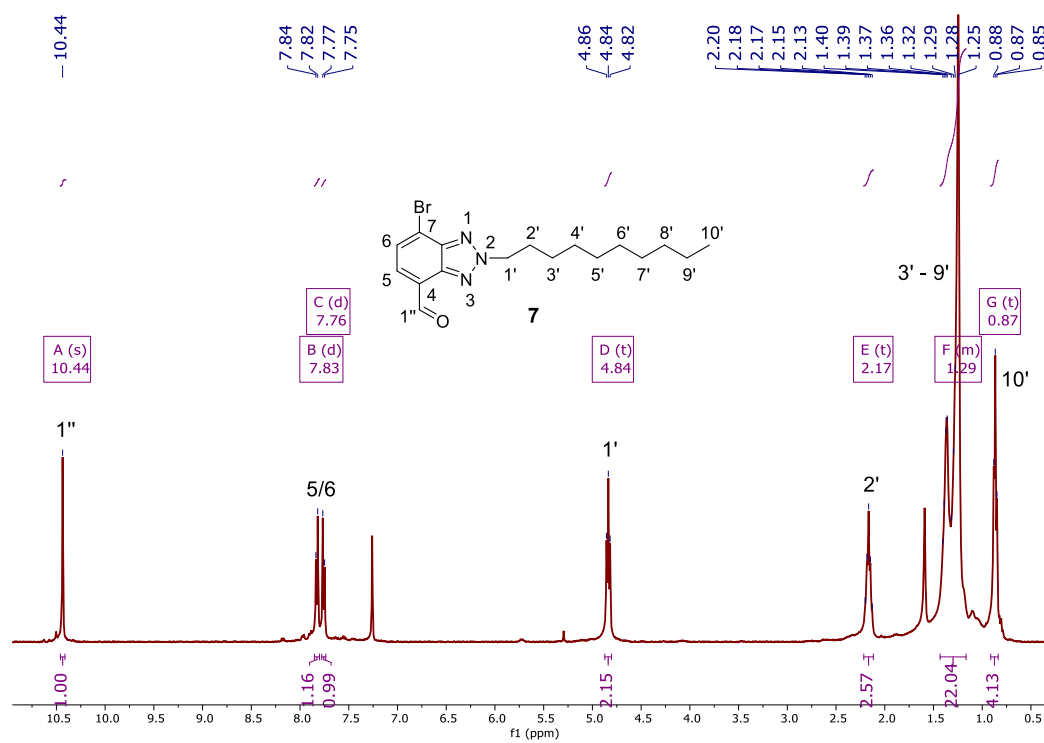




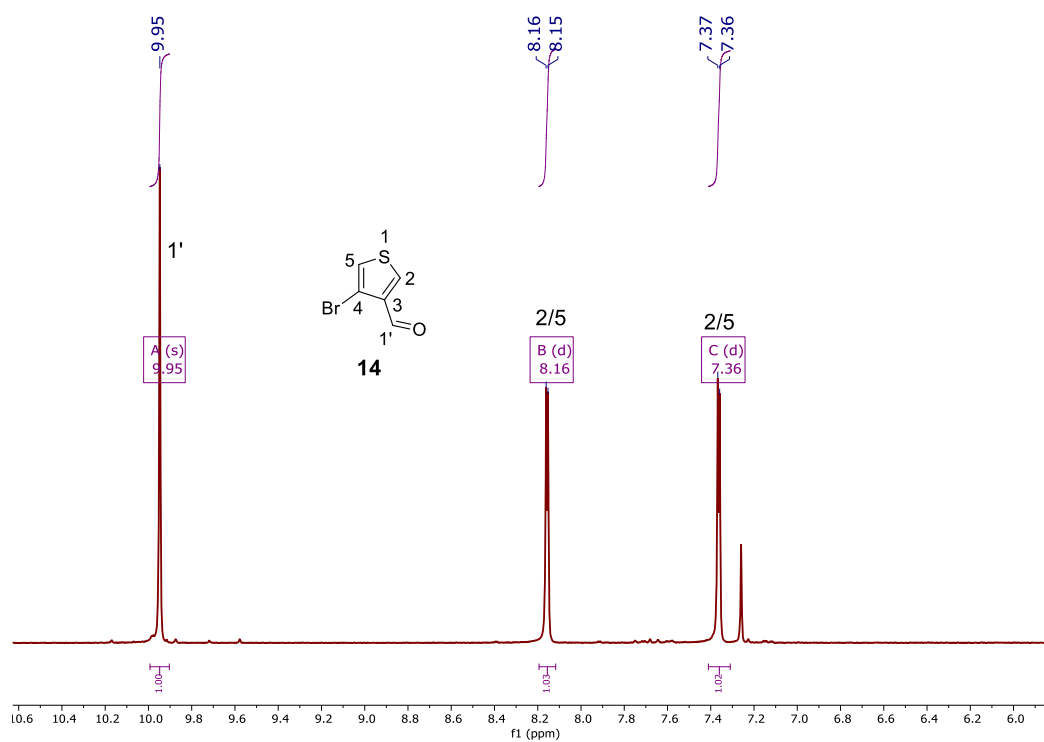
## Anexo 19 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **12**



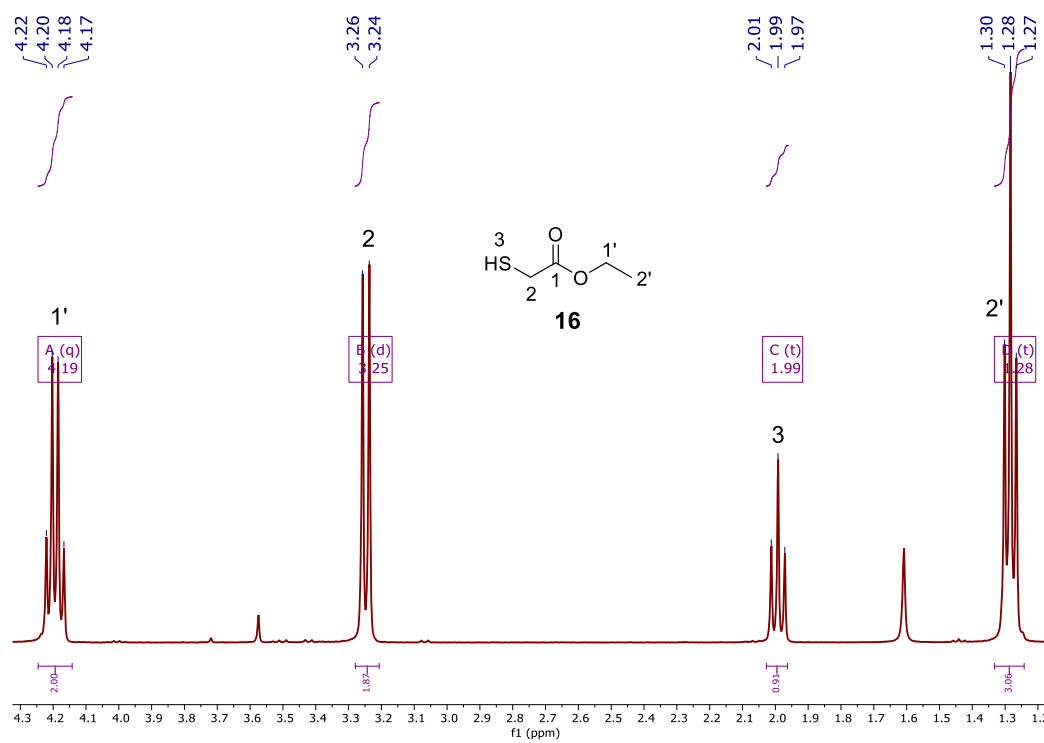
## Anexo 20 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **7**



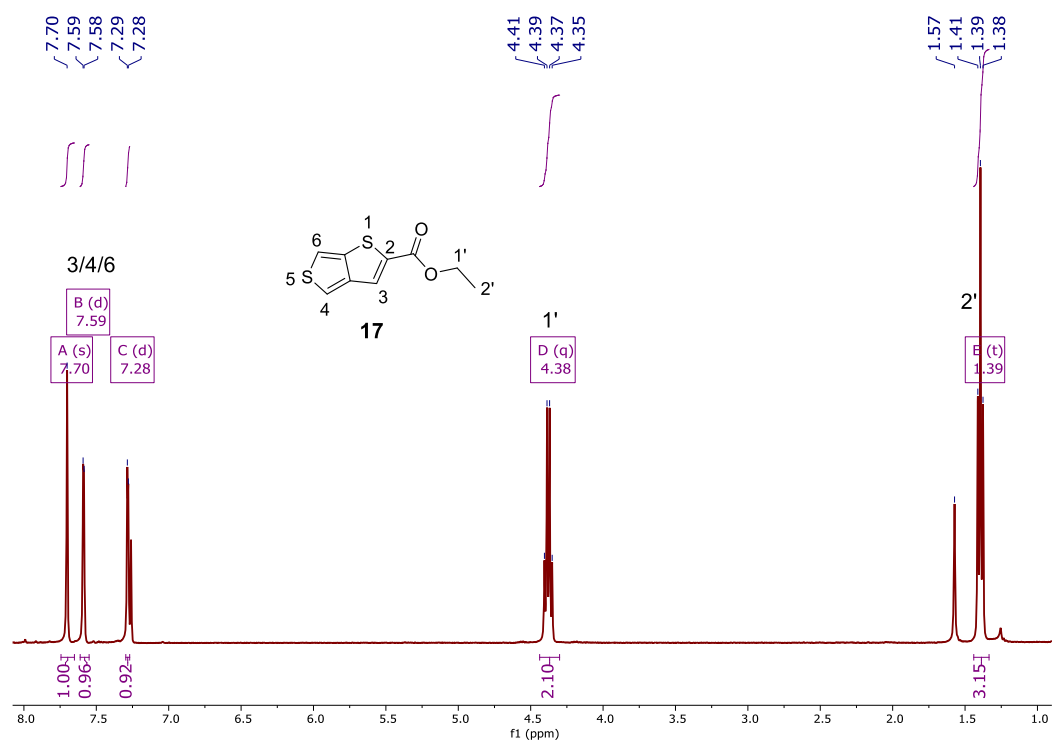
## Anexo 21 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **14**



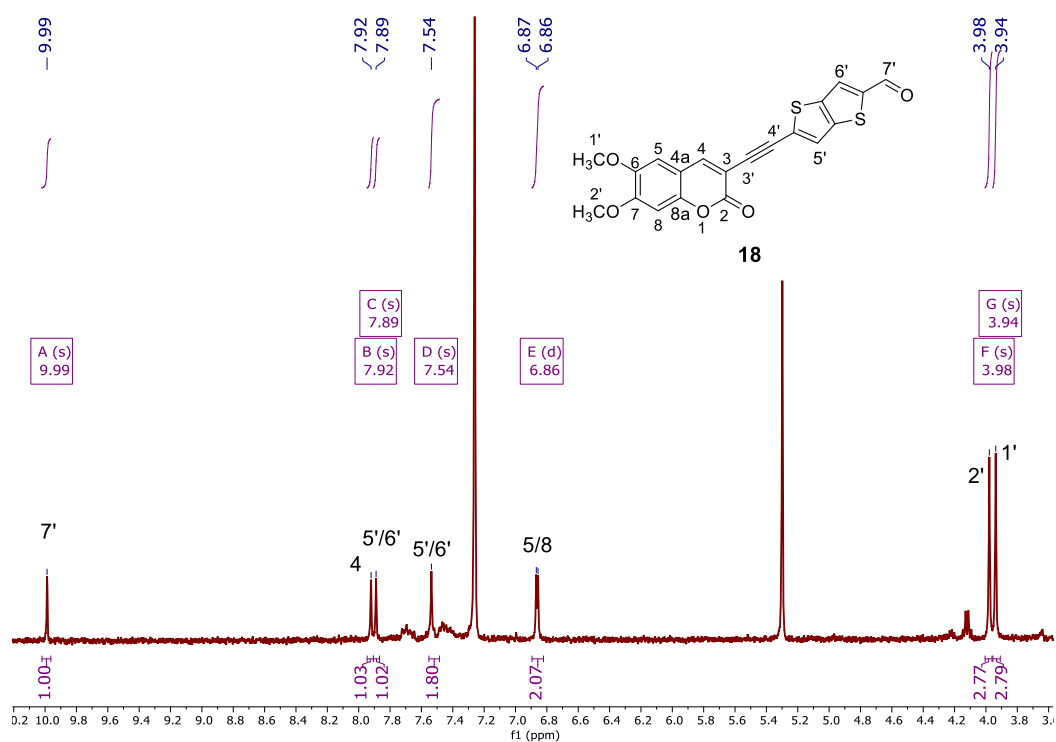
## Anexo 22 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **16**



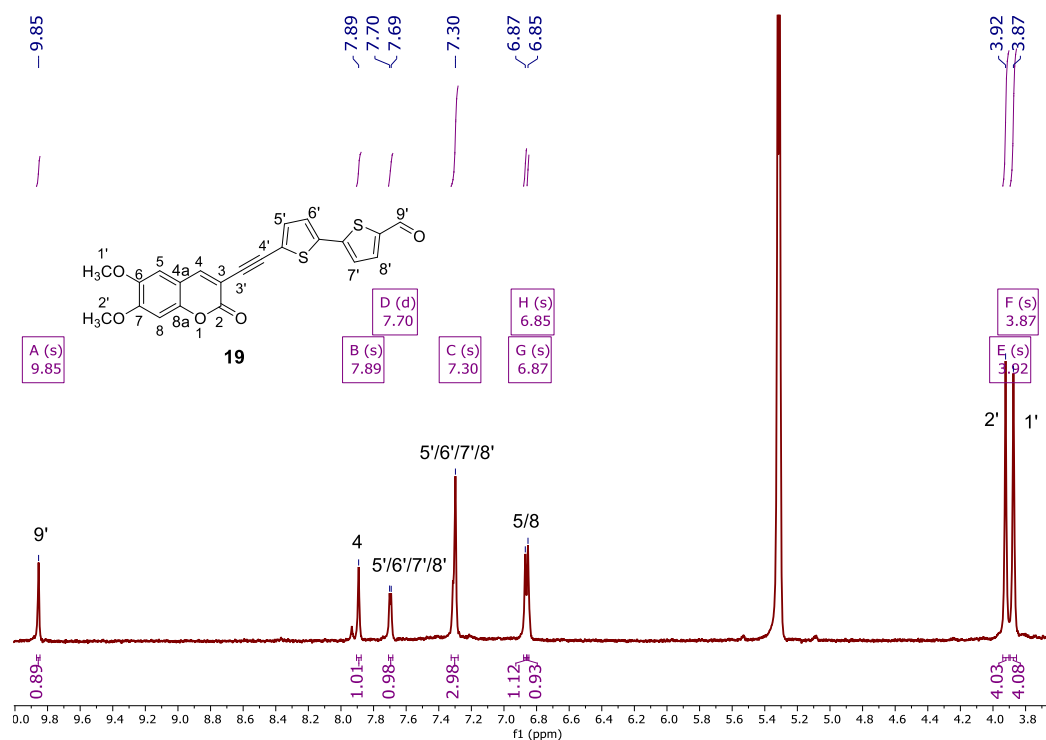
## Anexo 23 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **17**



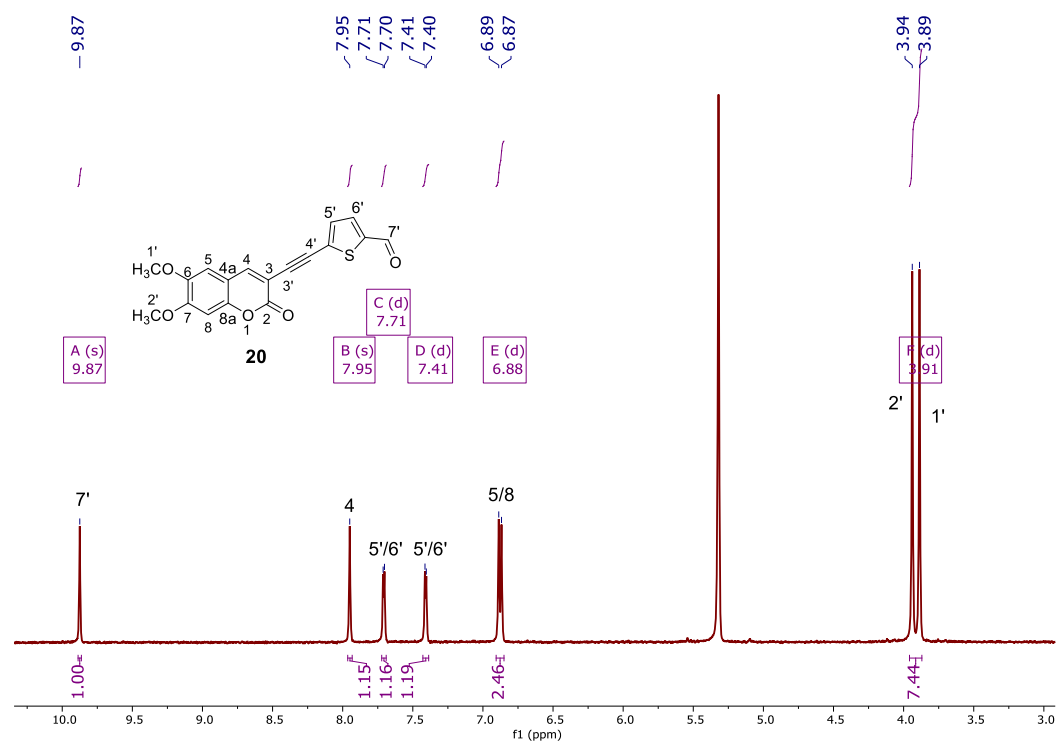
## Anexo 24 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **18**



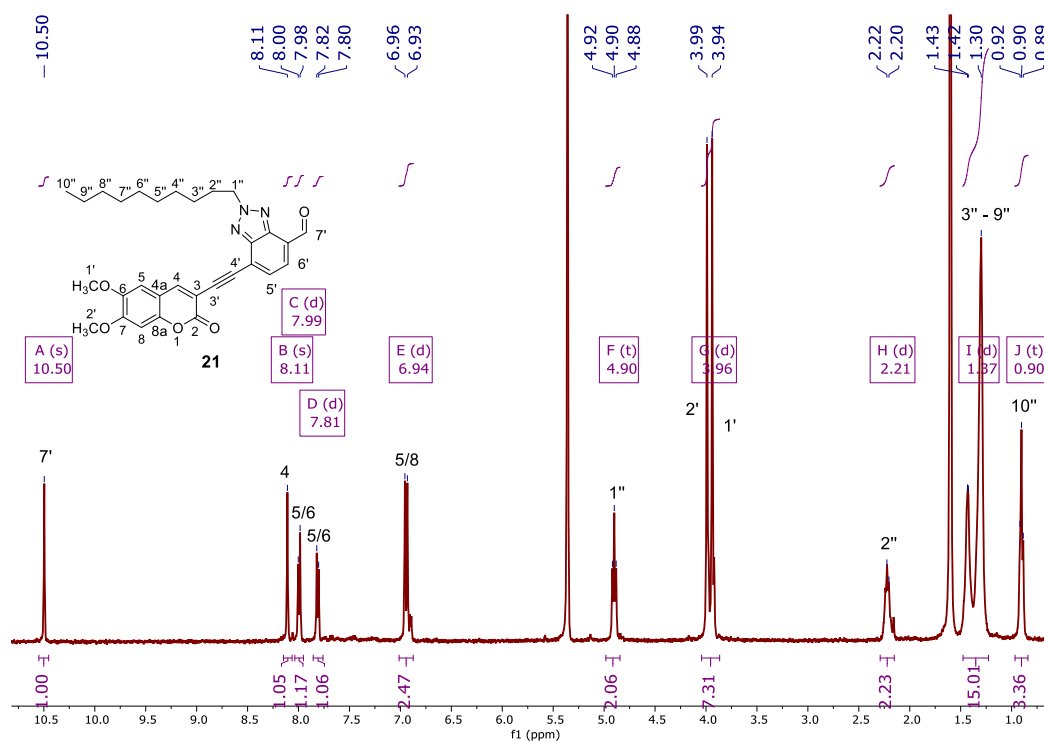
## Anexo 25 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **19**



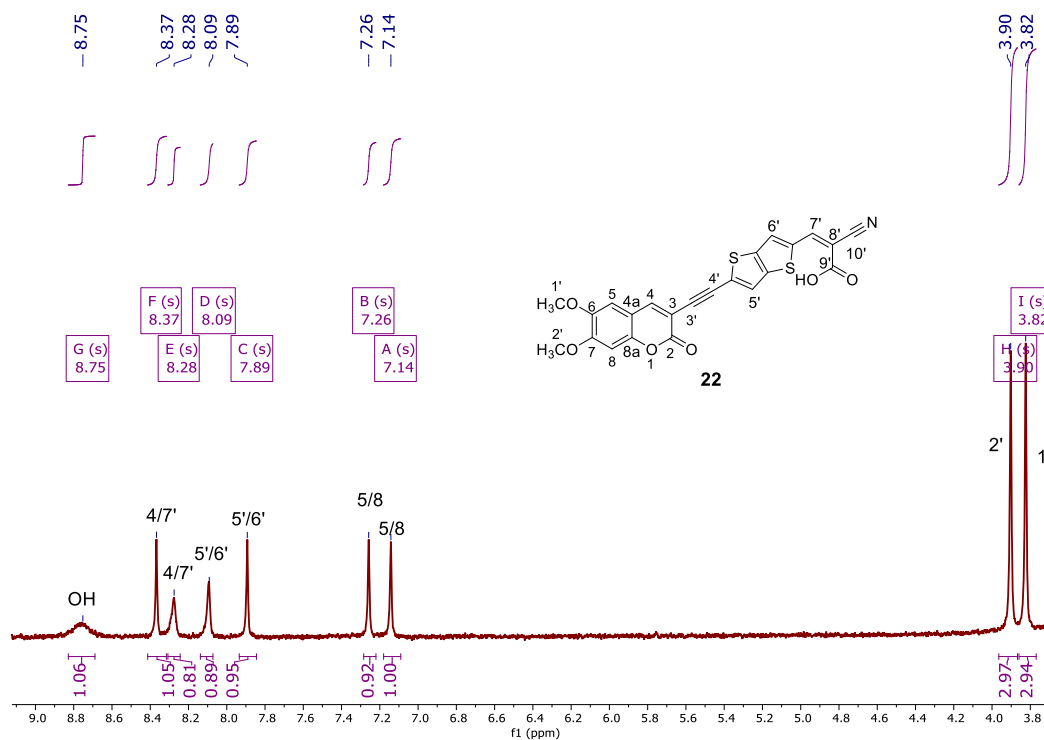
## Anexo 26 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **20**



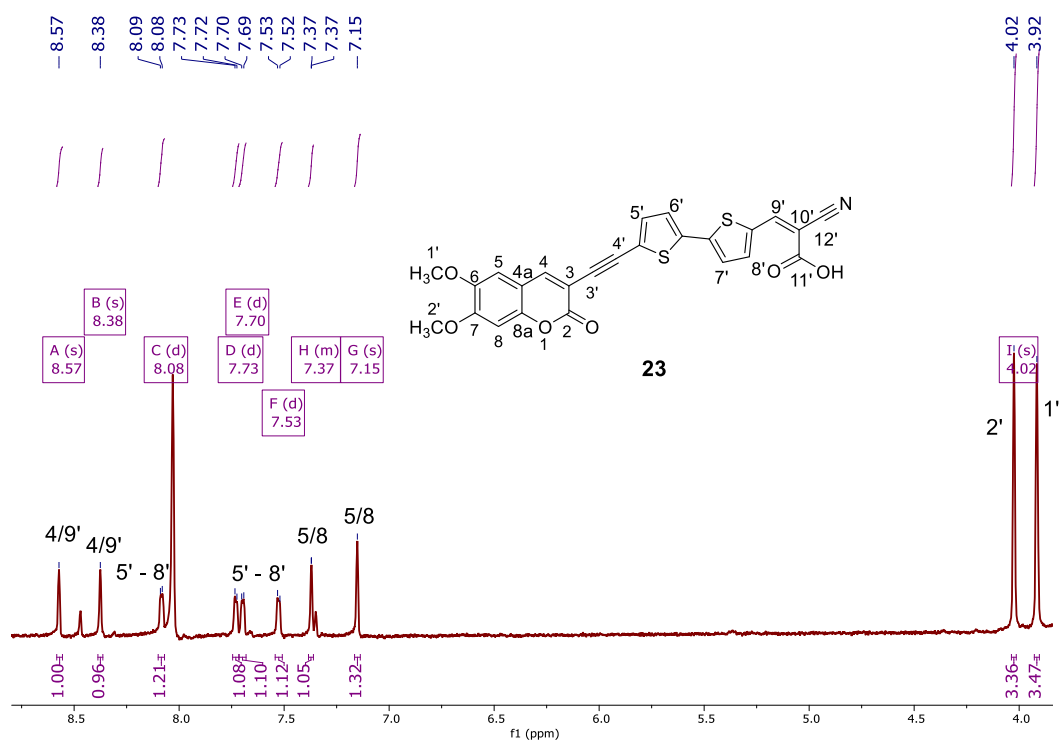
## Anexo 27 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **21**



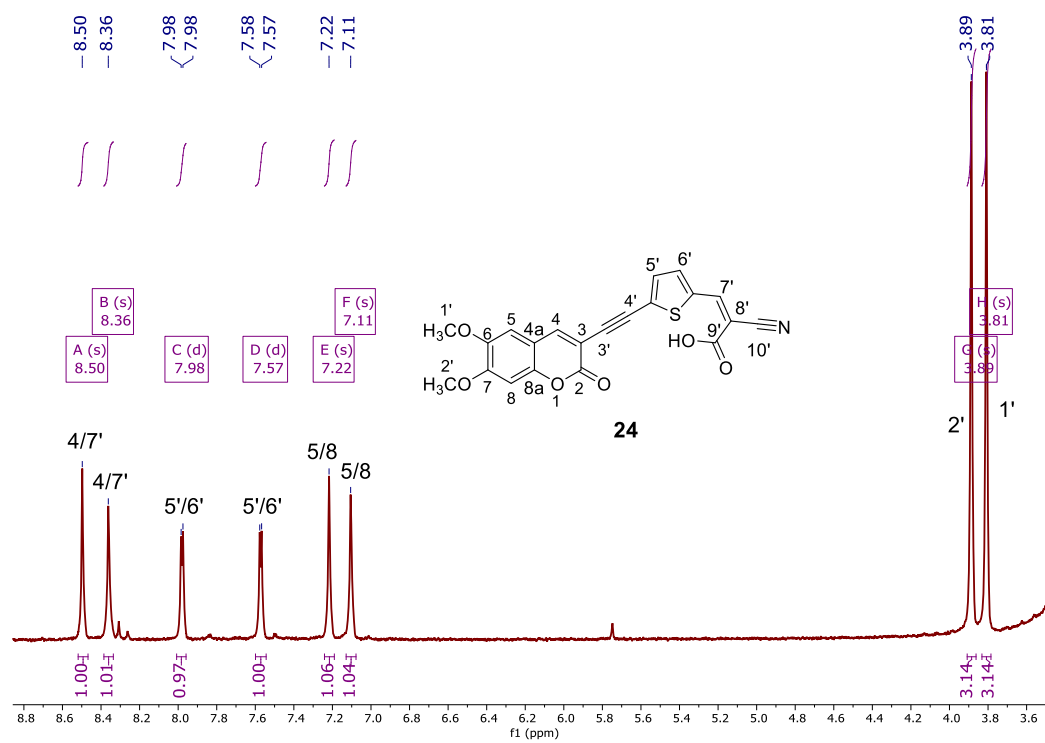
## Anexo 28 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **22**



## Anexo 29 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **23**



## Anexo 30 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **24**



## Anexo 31 - Espetro de $^1\text{H}$ -RMN do composto **25**

